



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

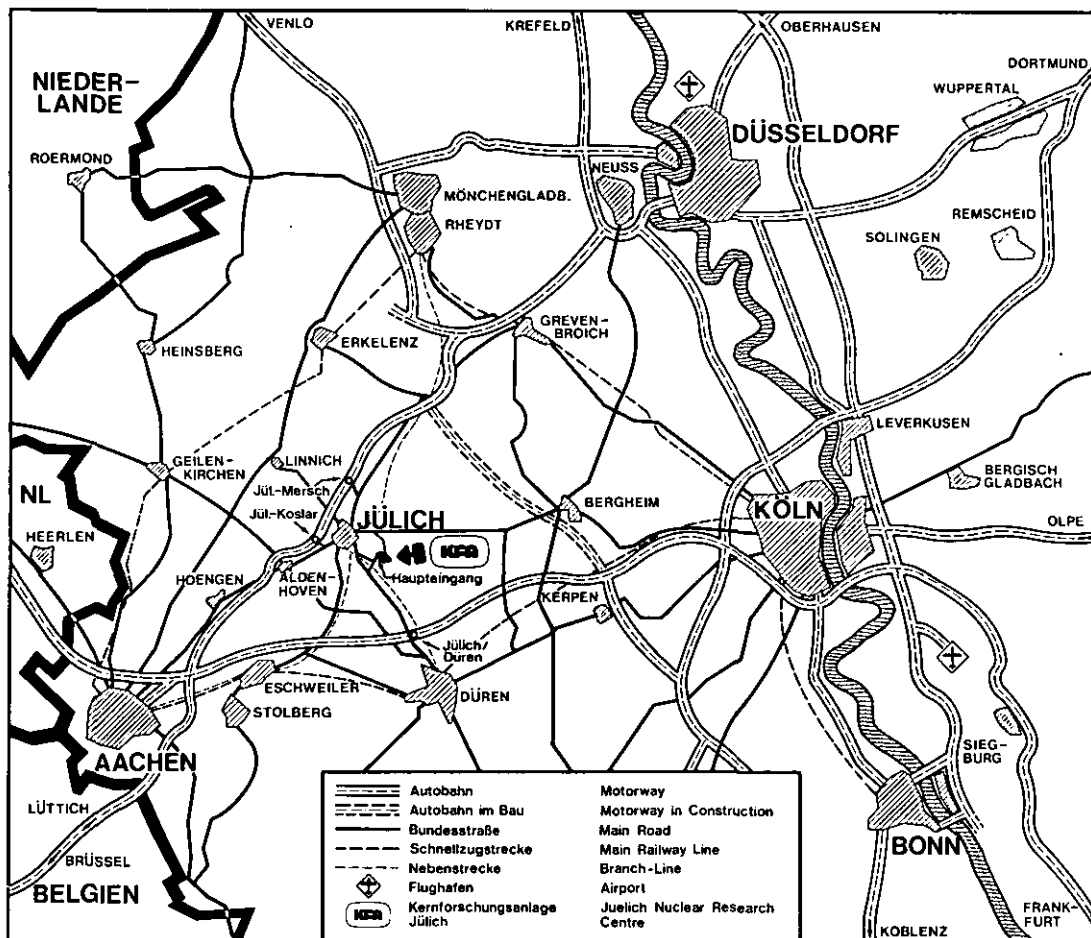
Chemie des Hochtemperaturreaktors

**Vorträge eines Fachseminars
der KTG-Fachgruppe „Chemie und Entsorgung“
und der KFA Jülich am 5. November 1981
in Jülich**

Redaktion: R. Nieder

**Jül - Conf - 43
November 1981**

ISSN 0344-5798



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich Jül - Conf - 43

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH
 Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)
 Telefon: (02461) 61-0 · Telex: 833556 kfa d

Chemie des Hochtemperaturreaktors

**Vorträge eines Fachseminars
der KTG-Fachgruppe „Chemie und Entsorgung“
und der KFA Jülich am 5. November 1981
in Jülich**

Redaktion: R. Nieder

Inhaltsverzeichnis

	Seite
R. Schulten Entwicklungstendenzen des HTR	5
R. Nieder Grundzüge der HTR-Chemie	19
P. Kubaschewski, B. Heinrich Graphitkorrosion durch Wasserdampf	30
W. Katscher, R. Moormann Graphitkorrosion im HTR-Kugelhaufen bei Luftein- bruchstörfällen und ihre Beeinflussung durch Kom- bination mit Wassereinbruch	43
M. Reif Heliumverunreinigungen in einem PNP-Primärkreislauf	53
R. Hilgedieck, J. Wahl Das Verhalten von Spaltprodukten in Brennelementen aus dem AVR-Core	77
J. Malinowski, J. Wahl, R. Nieder Verhalten der Spalt- und Aktivierungsprodukte im Kreislauf	85
K. Röllig Tritiumbilanz im HTR	95
N. Forsyth, R. Nieder Chemische Betriebserfahrungen an Hochtemperatur- reaktoren	107
E. Zimmer Chemie der Entsorgung	123

Entwicklungstendenzen des HTR

R. Schulten

1. Basistechnik

Die Basistechnik des Hochtemperaturreaktors wird an Hand des Bildes [1] dargestellt. Es handelt sich um ein Bett von kugelförmigen Brennelementen, bei dem mit vorgegebenen Konzentrationsverhältnissen von Brennstoff und Graphit durch die Höhe und Breite des Reaktors die Kritikalität und damit die Betriebstemperatur des Reaktors eingestellt werden kann. Z.B. bedeutet die Hinzufügung eines Brennelementes eine Temperaturerhöhung von ungefähr einem Hundertstel Grad Celsius. Die Beladung im Betriebszustand des Reaktors erfolgt durch den pneumatischen Transport von Brennelementen in den oberen Teil des Reaktors. Entsprechend werden Brennelemente im unteren Teil des Reaktors durch ein Entladerohr entnommen. Ein Brennelement hat einen Energieinhalt von ungefähr 3 kW-Jahren. Die im Reaktor im Temperaturbereich zwischen 300 °C und bis zu 1000 °C erzeugte Wärme wird durch eine Heliumwärmeübertragung abgeführt. Für den Heliumkreislauf wird ein Druck zwischen 10 und 60 atm angewendet. Als Brennstoff wird künftig niedrig angereichertes Uran vorgesehen.

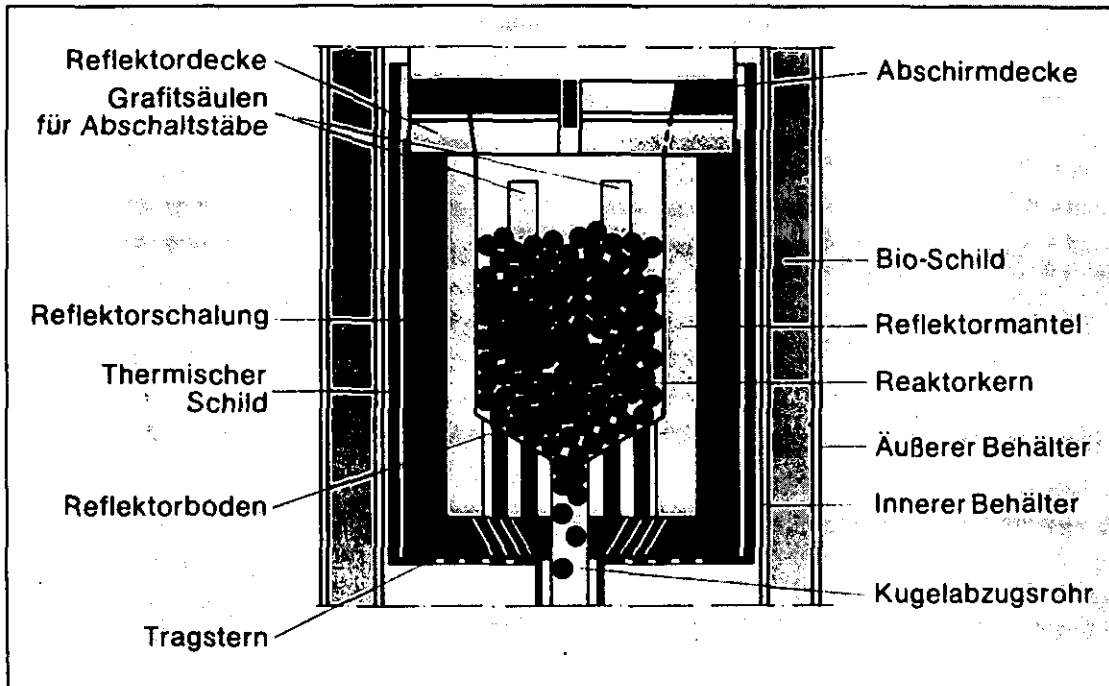


Bild [1] Aufbau des Kugelbettes

Der gewählte Reaktorkern in Form einer Kugelschüttung gestattet eine hohe Flexibilität in der Wahl der technischen und geometrischen Daten. So kann das Verhältnis von Höhe und Durchmesser weitgehend den geforderten Bedingungen angepaßt werden. Verschiedene Brennstoff-Kreisläufe sind anwendbar. Sowohl der Gebrauch von niedrig angereichertem Uran als auch von Thorium mit hochangereichertem Uran ist möglich. Durch die Zusammensetzung der Brennelemente bezüglich der Anteile des Spaltstoffs, des Brutstoffs und des Graphits können verschiedene Einflüsse auf die Neutronenvermehrungsrate variiert werden, wie z.B. die Temperaturabhängigkeit der Neutronenvermehrung. Weiterhin können Temperaturen und Druck des Wärmeübertragungsmittels sowie der Ausnutzungsgrad (Abbrand) der Brennelemente in weiten Grenzen variiert werden. Diese Flexibilität bedeutet vom Standpunkt der Technik einen Vorteil, da die Möglichkeit der Anpassung an verschiedene Verwendungen der Wärme besteht.

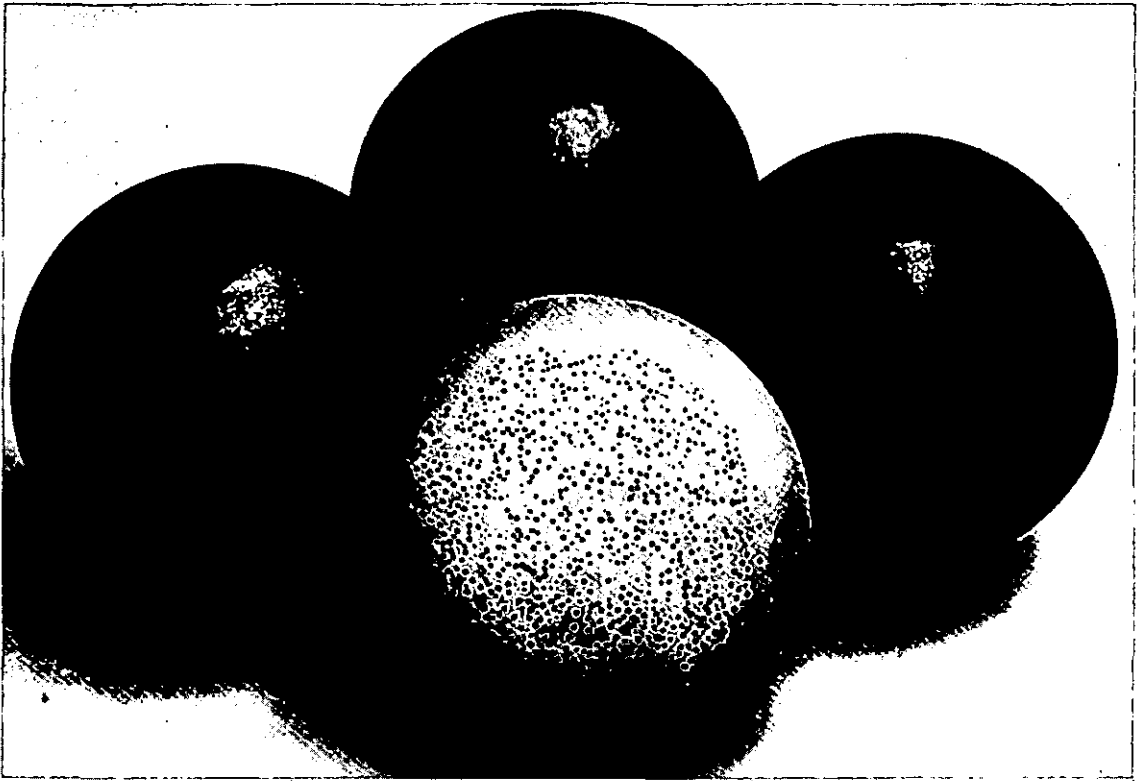


Bild [2] Brennelementkugeln

Das kugelförmige Brennelement, Bild [2], und die in dem Reaktor verwendeten Komponenten, sind aus hitzebeständigen Materialien, in der Hauptsache Graphit, aufgebaut. Es ist eines der bemerkenswerten Resultate der Entwicklung der letzten 10 Jahre, daß das hier verwendete Brennelement bis zu einer Temperatur von 1600°C über längere Zeit praktisch keine Freisetzung von radioaktiven Stoffen zeigt, /1/. Es ist daher seit einiger Zeit das Bestreben, zukünftige Konstruktionen kleiner Leistungsgrößen dieses Reaktortypes so auszulegen, daß 1600°C als eine obere Grenztemperatur für die Zurückhaltung von radioaktiven Stoffen nach Störungen des Systems nicht überschritten werden kann.

2. Zurückhaltung der Radioaktivität

In der Reaktortechnik gilt allgemein der Grundsatz, daß möglichst viele inhärente Funktionsabläufe eingesetzt und ausgenutzt werden sollen, um möglichst wenige Schutzsysteme für den Reaktor verwenden zu müssen. Solche Funktionsabläufe bringen den Vorteil, daß sie an die Stelle von aufwendi-

gen und kostspieligen Systemen treten können und damit zur Kostenerniedrigung der Reaktoren beitragen.

Die Zurückhaltung der Radioaktivität wäre dann nicht gewährleistet, wenn in Störfällen die Nachwärme nicht abgeführt würde und hierdurch der Reaktorkern unzulässig aufgeheizt würde. Insofern kommt der natürlichen Wärmeableitung besondere Bedeutung zu. Es gilt dabei der einfache Zusammenhang für die Nachwärmebilanz, /2/:

Nachwärme = gespeicherte Wärme + abgeleitete Wärme.

Die Vergrößerung der Speicherfähigkeit eines Reaktorsystems und die Wahl einer kleinen Leistungsdichte bedeutet nicht nur einen Zeitverzug für den Temperaturanstieg, sondern in Verbindung mit guter Wärmeableitung (Wahl eines kleinen Durchmessers des Reaktorkerns) kann außerdem die Obergrenze der auftretenden Temperatur, die wir auch Beharrungstemperatur nennen, eingestellt und gewählt werden. Wenn dabei die Beharrungstemperatur auf 1600°C oder weniger gewählt wird besteht in diesem Falle keine Möglichkeit einer gefährlichen Radioaktivitätsfreisetzung. Man fragt sich, unter welchen Bedingungen diese Konzeption verwirklicht werden kann.

Von Industriefirmen wurde in Zusammenarbeit mit unserem Institut ein solcher HTR-Entwurf erarbeitet und im Detail analysiert, /3/. Dabei wurden Betriebserfahrungen des AVR-Reaktors und allgemeine experimentelle und theoretische Ergebnisse des HTR-Entwicklungsprogramms verwendet. Es stellt sich heraus, daß ein Reaktor bis zu einer Leistung von 250 MW(th), bzw. 100 MW(el) das 1600°C -Kriterium erfüllen kann. Die Interpretation der Resultate ergibt im wesentlichen:

- Beim Ausfall von Kühlsystemen tritt keine nennenswerte Freisetzung von Radioaktivität auf.
- Der Ausfall der nuklearen Regelsysteme kann die Spitzentemperatur des Reaktors nicht über die zulässige Beharrungstemperatur von 1600°C hinaus steigern.

- Leckagen von Dampf oder Wasser in den Reaktorkreislauf spielen nur eine untergeordnete Rolle. Diese haben kurzzeitige Einflüsse, die nicht zu einer bedeutenden Schädigung der Brennelemente führen können.
- Auch bei Gleichzeitigkeit der genannten Ereignisse kann die Spitztemperatur der Brennelemente nicht über 1600 °C steigen.

Durch gewaltsame Einwirkungen von außen (z.B. Kriegsereignisse und andere) kann möglicherweise bei gleichzeitiger Beschädigung von Reaktordruckgefäß, Reaktorkaverne und Schutzgebäude Luftdurchzug entstehen, der den Reaktorkern nach einem Zeitraum von ca. 20 Stunden durch Korrosionsprozesse ernsthaft schädigen kann. Mit einfachen Maßnahmen von außen kann die Luftbewegung beendet werden.

Die bisherigen Störfallanalysen für die betrachtete Anlage zeigen keine Kausalketten, die durch interne Ursachen (Fehler und Fehlbedienungen) stärkere Auswirkungen auf die Umgebung haben können.

Nach Störfällen, bei denen die Kühlsysteme für die Beseitigung der Nachwärme auf Dauer ausfallen, kann die Anlage in einem angemessenen Zeitraum (Wochen) von außen mit einfachen Mitteln in einen langfristig gefahrlosen Zustand versetzt werden.

Auch für große HTR-Anlagen in der Größenklasse von etwa 1000 MW(el) sind Untersuchungen über das Verhalten nach Störfällen durchgeführt worden. Ein Beratungsgremium des Bundesministerium des Innern hat zur Sicherheit und Genehmigungsfähigkeit großer HTR folgendes festgestellt /4/:

"Eine Auslegung der zum nuklearen Teil der Anlage (HTR-V, 900 MW(el)) gehörenden Systeme und Komponenten gegen die zu unterstellenden Störfälle ist vorgesehen. Sie kann so erfolgen, daß die Anforderung aus dem §28, Absatz 3, Strahlenschutzverordnung erfüllt wird. Bei Unfällen bietet der vorgesehene Hochtemperaturreaktor durch sein Zeitverhal-

ten günstige Voraussetzungen für Notfallschutzmaßnahmen und gewährleistet damit einen guten Schutz der Bevölkerung und der Umgebung". Diese Aussage basiert auf den Ergebnissen der HTR-Sicherheitsforschung, die von der Industrie, der GRS und der KFA durchgeführt wird, siehe z.B. /5/.

3. Bisherige Hochtemperaturreaktor-Anlagen

Die Entwicklung von Hochtemperaturreaktoren, die zur Familie der weitverbreiteten gasgekühlten Reaktoren zu rechnen sind, begann vor 25 Jahren mit dem Bau dreier kleiner Anlagen in der Bundesrepublik, in England und in den Vereinigten Staaten. Sowohl beim Bau als auch bei dem Betrieb dieser Anlagen wurden durchweg überzeugende Ergebnisse erzielt. Zum Beispiel zeigte der bei uns gebaute AVR-Reaktor in seinen nunmehr 14 Betriebsjahren ein gutes Betriebsverhalten mit einer hohen Verfügbarkeit. Nur eine größere Störung am Reaktor (Dampferzeugerleck, Pfingsten 1978) mußte registriert werden. Die Anlage zeigt, obwohl sie für einige Jahre mit einer Ausgangstemperatur von 950 °C gefahren wurde, eine geringe Kontamination durch radioaktive Stoffe und eine geringe Strahlenbelastung für Personal und Umgebung, /6/.

Auch der in den Vereinigten Staaten im letzten Jahrzehnt gebaute Fort St. Vrain-Reaktor, mit einer Leistung von 330 MW(el), zeigt inzwischen gute Betriebserfahrungen. Allerdings mußte wegen einer besonderen konstruktiven Eigentümlichkeit in Kauf genommen werden, daß zunächst keine Genehmigung für das Ausfahren der vollen Leistung gegeben wurde.

Die Bauzeit des THTR mit einer Leistung von 300 MW(el), Bild [3], fiel in die Zeit der Ausreifung der Sicherheitstechnik. Das hatte die Konsequenz, daß während des Baus zahlreiche Änderungen vorgenommen werden mußten. Die Entwicklung der Sicherheitstechnik mit der entsprechenden Festschreibung von neuartigen Grundsätzen, war in diesen Jahren so schnell, daß Genehmigungsbehörden, Gutachter und Planungs- und Betreiberfirmen nur mit großer Anstrengung den neuen Anforderungen

Über die Sicherheit eines Hochtemperaturreaktors darf heute als abgeschlossen gelten.

Der Bau des THTR hat entscheidende neue Erkenntnisse und Erfahrungen für die Technik der Hochtemperaturreaktoren erbracht. Technik ohne Erfahrungen und Mißerfolge und ohne Lernprozesse zur Überwindung von Fehlern ist nicht möglich. Der Betrieb des THTRs wird realistische Langzeiterprobungen von wichtigen Großkomponenten ermöglichen, die für die Baulinie und Prozeßwärmeanwendungen benötigt werden, z.B. die Erprobung der großen Gebläse, der Dampferzeuger und anderer wichtiger Baugruppen.

4. Markteinführung

Die vielfachen Anwendungsmöglichkeiten des Hochtemperaturreaktors (Strom mit Dampf- oder Gasturbine, Prozeßwärme für Kohleveredlung, Wärme für chemische Prozesse und Wärme für die Gebäudeheizung) führten zu einer Reihe von Markteinführungsversuchen, die in ihrer Vielfalt nach außen hin manchmal das Bild eines verworrenen Vorgehens abgaben. Während bei anderen Reaktortypen durch Zuschnitt auf den elektrischen Markt die technische Konzeption weitgehend vorgegeben war, kamen bei dem Hochtemperaturreaktor wegen seiner vielfachen Anwendungsmöglichkeiten stets verschiedene Varianten in Betracht.

Der erste große Versuch den Hochtemperaturreaktor als Stromerzeuger in den Markt einzuführen, wurde durch die General Atomics (USA) im Zeitraum seit 1974 unternommen. Dieser Versuch scheiterte wohl in der Hauptsache wegen der starken Reduktion des Nuklearprogramms in den U.S.A. in dieser Zeitperiode. Vielleicht wurden damals auch die notwendigen finanziellen Aufwendungen für die gleichzeitige Realisierung von 8 neuartigen Großanlagen unterschätzt. Die absolute Höhe der Anlagekosten sowie der später sehr starke Einfluß der Inflationskosten und der extrem hohen Zinsen haben allgemein den Bau von Großanlagen stark gehemmt.

In der Bundesrepublik Deutschland wurden Wege gesucht, um die neuartige Konzeption des Hochtemperaturreaktors als Nachfolgeprojekt des THTRs diversitär zu dem etablierten Leichtwasserreaktor in den Markt einzuführen. Die Schwierigkeiten bei den entsprechenden Bemühungen sind zum Teil auch durch Interessensgegensätze der verschiedenen Unternehmen und durch die Struktur der deutschen Stromversorgungswirtschaft bedingt.

Studien- und Planungsarbeiten, auch unter Beteiligung von Interessenten in der Schweiz und den USA für eine HTR-Gasturbinenanlage und die Erfahrungen mit dem Bau und Betrieb einer großen He-Turbinenversuchsanlage (HHV) führten letzten Endes zu dem Ergebnis, daß zur Realisierung und Erreichung dieses Ziels ein langwieriger Entwicklungsaufwand notwendig gewesen wäre. Die Vorteile dieses Systems sind unumstritten. Der höhere Wirkungsgrad, die damit verbundene geringe Abwärme und die praktisch kostenlose Erzeugung von Fernwärme sind auch heute noch ein attraktives Ziel, /8/. Sie konnten aber zur Zeit die Hemmungen, die in den hohen Entwicklungs- und Markteinführungskosten liegen, nicht beseitigen.

In den Projekten der "Nukleare Prozeßwärme" wird die Anwendung der nuklearen Wärme für die Kohleveredlung zur Herstellung von gasförmigen und flüssigen Brennstoffen und Treibstoffen angestrebt, /9/. Weiterhin sollen die Möglichkeiten der Wärmeerzeugung und des Wärmetransports für die Industrie- und Gebäudeheizung mit neuartigen Methoden ohne Verwendung von fossilen Brennstoffen entwickelt werden, /10/. Der Fortschritt dieser Projekte ist im wesentlichen durch die Materialentwicklungen bestimmt. Während wir heute davon ausgehen können, daß die Dampflieferung für die Kohleveredlung und für die chemischen Prozesse und die Wärmelieferung für die Fernwärme mit bekannten Komponenten möglich ist, sind die Hochtemperaturanwendungen noch an Entwicklungsarbeiten für die Materialien gebunden. Für die Verwendung des Röhrenspaltofens, der den größten Teil der Anwendungen der nuklearen Prozeßwärme abdeckt, erwarten wir in zwei bis drei Jahren einen Abschluß der Erprobungsphase. Dagegen ist die Verwirklichung der Auskopplung der nuklearen Wärme bei extrem hohem Temperaturniveau

durch Helium/Heliumwärmetauscher etwas später zu erwarten, da die entsprechenden Zeitstandsversuche für die Materialien noch einige weitere Jahre benötigen.

In der letzten Zeit wird untersucht, ob die Markteinführung des Hochtemperaturreaktors auf der Basis der sogenannten HTR-V-Anlage möglich ist. Es handelt sich um eine Anlage mit einer Leistung von 900 MW(el), /11/. Eine Bewertung wurde gemeinsam durch die am HTR interessierten Firmen unternommen. Neben dem positiven Urteil des vom Innenministerium eingesetzten Beratungsgremiums über die Sicherheitsfragen, konnte nach Urteil der Hersteller festgestellt werden, daß Reaktoren in der Größenklasse von 1000 MW(el), wenn sie in Serie gebaut werden, mit dem Leichtwasserreaktor konkurrieren können. Es ergibt sich aber, daß die Markteinführungskosten, vor allem die Mehrkosten für die Erstanlage und die hohen Entwicklungskosten, ein ernsthaftes Hindernis darstellen. Die stark angewachsenen Absolutkosten für Großanlagen werden bei Beachtung des Bau- und Betriebsrisikos zu einer schweren Belastung für die reaktorbetreibenden Unternehmen.

Anders sieht es mit den kleinen Hochtemperaturreaktoren aus. Da die Brennstoffkosten praktisch gleich sind und die Personalkosten kaum ins Gewicht fallen, kann ein Kapitalkostenvergleich eine Grundlage für die Beurteilung der Wirtschaftlichkeit geben. Der Hochtemperaturreaktor wird in den nächsten Jahrzehnten vor allen Dingen auf dem Wärmemarkt eine wichtige Rolle spielen können; deswegen wird im folgenden eine Abschätzung seiner Kapitalkosten im Verhältnis zu denen großer Kernkraftwerke versucht. Nach den Kalkulationen der Firmen, /12/, ist der spezifische Kapitalaufwand bei Angebotsabgabe kleiner Reaktoren mit einer elektrischen Leistung von 400 MW (4 x 100 MW) etwa um 50 % höher im Vergleich zu den heutigen Kernkraftwerken der 1200 MW-Klasse. Die voraussichtliche technische Bauzeit ist 4 Jahre statt 7 Jahre. Bei Berücksichtigung der Bauzeiten ist jedoch unter Zugrundelegung der heutigen Finanzierungsbedingungen (Zinsen, Steuern und Inflationskosten während der Bauzeit) eine Reduzierung dieses Kostenunterschiedes auf 10 bis 15 % zu erwarten.

Weiterhin ist die um ca. 3 Jahre frühere Verfügbarkeit des Produkts ökonomisch zu bewerten (dies ist in der Stromwirtschaft nicht üblich). Damit ergibt sich insgesamt Kostengleichheit.

Auch in Konkurrenz zur Kohle ist nach einer internen Untersuchung der Ruhrkohle in kleinen Leistungseinheiten von ungefähr 400 MW(el) eine Wirtschaftlichkeit des HTR gegeben.

Für die typischen Anwendungsgebiete des Hochtemperaturreaktors (Dampf für chemische Prozesse und Kohleveredlung, Fernwärme) bekommt man durch die höhere Stromausbeute des Hochtemperaturreaktors im Vergleich zu Wasserreaktoren noch einen Kostenbonus, der meiner Auffassung nach dem Hochtemperaturreaktor in diesem Feld eine reale Marktchance eröffnet.

Bei der Anwendung von kleinen Reaktoren können auch einige besondere Bedingungen des Wärmemarktes offenbar gut erfüllt werden, die mit Standortfragen und entsprechenden kürzeren Transportwegen sowie mit Reservehaltungsmaßnahmen zusammenhängen, /13/. Kostenvorteile, die sich beim Bau von Serien ergeben, wurden bisher zahlenmäßig noch nicht untersucht.

Diese Konkurrenzfähigkeit ist nicht überraschend. Meine Meinung ist, daß sie zum wesentlichen Teil auf die Verbilligungsmöglichkeiten kleiner HTR-Anlagen zurückzuführen ist, für welche aufwendige und kostenspielige Nachwärmeabfuhrsysteme nicht erforderlich sind. Auch die geringe Bauzeit ist bei den heutigen hohen Zinsen und Inflationskosten ein Grund für eine entsprechende Verbilligung.

Die Entwicklungskosten für kleine Reaktoren sind geringfügig. Man kann weitgehend die langjährigen Erfahrungen des AVR in Jülich sowie anderer Hochtemperaturreaktoren verwenden. Die langjährigen und umfangreichen international durchgeführten Forschungs- und Entwicklungsarbeiten geben vor allen Dingen für das Verhalten der Brennelemente eine gesicherte Erfahrung. Für diese Reaktoren wird als Brennstoffbasis niedrig angereichertes Uran vorgesehen und die direk-

te Einlagerung von Brennelementen ohne Wiederaufarbeitung angestrebt. Die Reaktorsicherheitskommission und Genehmigungsbehörden haben zu einem früheren Zeitpunkt bereits ein positives Votum zur Eignung der Brennelemente für eine Direkteinlagerung abgegeben.

5. Schlußfolgerung

Meines Erachtens können aus den heute vorliegenden Unterlagen der Industrie und den Entwicklungsergebnissen der KFA folgende Schlußfolgerungen gezogen werden:

- Die Einführung großer kommerzieller Hochtemperaturreaktoren in der Größenklasse von 1000 MW(el) ist auf der Basis der entwickelten Technik möglich. Sie wird aber durch den hohen Kapitalaufwand insbesondere für die Markteinführung stark behindert.
- Bei den langfristigen Anwendungen des Hochtemperaturreaktors für die Kohleveredlung und für andere Verfahren der nuklearen Prozeßwärme sind wirtschaftliche Anwendungsmöglichkeiten abzusehen. Zeitbestimmend ist die Materialentwicklung.
- Für den kleinen HTR gibt es bereits heute wirtschaftliche Anwendungen auf dem Wärmemarkt. Die Hauptursachen für die Wirtschaftlichkeit kleiner Hochtemperaturreaktoren sind in der kürzeren Bauzeit, dem höheren Stromangebot als Beiprodukt zur Wärmezeugung und dem einfachen Prinzip des Reaktors zu sehen.
- Finanzierungs- und Errichtungsrisiken können durch den Bau kleiner HTR überschaubarer gemacht werden.

- /1/ W. Schenk:
Untersuchungen zum Verhalten von beschichteten Brennstoffteilchen und Kugelbrennelementen bei Sörfalltemperaturen, JÜL-1490, Mai 1978
- /2/ K. Petersen et al.:
Efficiency of Inherent Protection Mechanisms for an Improved HTR Safety Concept,
Vortrag auf dem Specialists Meeting on Gas-Cooled Reactor Safety and Licensing Aspects, Lausanne, September 1-3, 1980
- /3/ - Anlagenkonzept eines Modul-HTR am Beispiel einer Kraftwerksanlage
Vorlage der GHT vom 23. Juni 1981
- Beitrag, Sicherheitskonzept HTR-Modulanlagen
Vorlage der GHT vom 23. Juni 1981
- /4/ Stellungnahme des Beratungsgremiums PNP/HHT-Sicherheit zur "Sicherheit und grundsätzlichen Genehmigungsfähigkeit des Konzeptes der HTR-Zweikreisanlage mit Prozeßdampfauskopplung", 7. Mai 1981
- /5/ Sicherheitsstudie für HTR-Konzepte unter deutschen Standortbedingungen. Hauptband zur Phase IB.
Kernforschungsanlage Jülich, Gesellschaft für Reaktorsicherheit (GRS) mbH, Mai 1981
- /6/ G. Ivens, E. Ziermann:
Safety Aspects of the Operation Experience with the AVR Experimental Power Station, Proc. Spec. Meeting on Gas-Cooled Reactor Safety and Licensing Aspects, Lausanne, September 1-3, 1980
- /7/ H.-W. Müller, H. Vollmer:
Fortschritt und Erfahrung beim Bau des THTR-300, atw Juni 1978, S. 293
- /8/ HHT-Projekt:
HHT-Demonstrationsanlage, Konzeptbeschreibung und Bewertung, Juli 1980
- /9/ Referenzkonzept der Prototypanlage Nukleare Prozeßwärme PNP, Gesamtanlage und Kraftwerk, Februar 1981
- /10/ Studie im Auftrage des Bundesministeriums für Forschung und Technologie:
Angewandte Systemanalyse Nr. 22, Planstudie über eine halboffene Fernenergieversorgung insbesondere für den Raum Frankfurt a.M. mit Heißwasser-Fernwärmeversorgung für den Raum Köln,
JÜL-Spez-95, Dezember 1980

- /11/ Arbeitsgemeinschaft HTR-Projektstudie:
2250 MW_{th}-HTR-Zweikreiskonzept, Wirtschaftlichkeit,
Juni 1981
- /12/ Interne Mitteilung
- /13/ Gesamtstudie über die Möglichkeiten der Fernwärme-
versorgung aus Heizkraftwerken in der Bundesrepub-
lik Deutschland
Kurzfassung, Bundesministerium für Forschung und
Technologie, Bonn 1977

Grundzüge der HTR-Chemie

von R. Nieder

Arbeitsgemeinschaft Versuchsreaktor, Jülich
delegiert von Interatom, Bergisch Gladbach¹

1. Einleitung

Der Hochtemperatur-Reaktor (HTR) ist eine technische Weiterentwicklung der gasgekühlten Reaktoren vom Magnox- und AGR-Typ, die in Frankreich und England gebaut wurden bzw. werden. Während Graphit als Moderator beibehalten wurde, wird im Hochtemperatur-Reaktor als Kühlmittel Helium anstatt Kohlendioxid verwendet. Da Graphit durch Kohlendioxid, nicht jedoch durch Helium korrodiert wird, ist es auf diese Weise möglich, im Primärkreislauf erheblich höhere Temperaturen als bei einem CO₂-gekühlten Reaktor zu erreichen. Damit verbunden ist eine deutliche Erhöhung der Leistungsdichten.

Die chemischen Vorgänge im Primärkreislauf eines HTR werden allgemein durch folgende Parameter bestimmt:

- Die Coreeinbauten und Brennelementhüllen bestehen aus Graphit. Die maximalen Graphittemperaturen liegen um 1100°C.
- Das Kühlmittel ist hochreines Helium mit geringen Verunreinigungen im vpm-Bereich.
- Als metallische Komponenten auf der heißen Seite befinden sich die Wärmetauscher im Primärkreislauf. Bei Hochtemperatur-Reaktoren mit Zweikreisanlagen zur Stromerzeugung haben die Wärmetauscher (Dampferzeuger) eine maximale Temperatur von 500-550°C. Bei Einkreisanlagen mit Heliumturbinen sowie bei Prozeßwärmereaktoren treten an den metallischen Einbauten Temperaturen bis zu 850°C bzw. 950°C auf.

Durch die Kühlmittelchemie werden die Reaktionen der Spurenverunreinigungen des Heliums mit dem Coregraphit und den metallischen Einbauten sowie die Reaktionen der Verunreinigungen untereinander beschrieben. Eine besondere praktische Bedeutung hat dabei die Graphitkorrosion, da ein Graphitabtrag zu einem unzulässigen hohen Festigkeitsverlust oder anderen negativen Folgen an den Brennelementen und den Coreeinbauten führen kann. Ferner muß verhindert werden, daß bei der Graphitkorrosion zündfähige Gasgemische entstehen. Das Eindringen von korrodierenden Verunreinigungen in den Primärkreislauf ist deshalb strikt zu begrenzen. Bei Überschreiten bestimmter Verunreinigungsgrenzwerte, die u. a. von den eingesetzten Graphitsorten abhängen, muß die Temperatur abgesenkt oder bei zu hohen Verunreinigungen der Reaktor abgefahren werden.

Neben den Korrosionen sind noch Adsorptions- und Desorptionsreaktionen am Graphit von Interesse. Die Metallreaktionen hängen stark von den Legierungselementen ab und sollen im folgenden nur sehr kurz behandelt werden.

2. Heliumverunreinigungen

Im Helium des Primärkreislaufs treten bei allen Betriebszuständen folgende Verunreinigungen auf:

H_2O , CO_2 , N_2 , CO , H_2 , CH_4 , Ar, Spaltedelgase, Tritium, feste Spaltprodukte, Staub

Elementarer Sauerstoff wird bei Temperaturen oberhalb ca. $250^\circ C$ nicht mehr nachgewiesen, da er dann mit Graphit reagiert oder am Graphit chemisch adsorbiert wird.

Beim Vorhandensein von sauerstoffhaltigen Verbindungen wie H_2O , CO_2 und CO ergeben sich nach thermodynamischen Berechnungen bei

700°C Sauerstoffpartialdrücke von ca. 10^{-21} bar und bei 1000°C von ca. 10^{-14} bar. Diese Konzentrationen liegen weit unterhalb der Nachweisgrenze gasanalytischer Geräte.

Aus dem Betrieb der Reaktoren AVR, Dragon, Peach Bottom und Fort St. Vrain ergaben sich für die Heliumverunreinigungen folgende Hauptursachen:

- H₂O: Dampferzeugerlecks, Undichtigkeiten zu Kühlwasserkreisläufen, Ausgasen frischer Brennelemente, radiolytische Bildung aus Wasserstoff
- CO₂: Lufteinbrüche, Ausgasen frischer Brennelemente
- CO: Lufteinbrüche, Wassereinbrüche, Ausgasen frischer Brennelemente
- H₂: Diffusion aus dem Wasser/Dampfkreislauf, Wassereinbrüche, Öleinbrüche, Ausgasen frischer Brennelemente
- CH₄: Radiolytische Bildung aus Wasserstoff, Öleinbrüche
- N₂, Ar: Lufteinbrüche

Die Konzentrationen aller Verunreinigungen bewegen sich während des Normalbetriebes im vpm^{x)}-Bereich. Die folgende Tabelle zeigt die während des Normalbetriebs der Hochtemperatur-Reaktoren AVR, Dragon und Peach Bottom gemessenen Verunreinigungen.

Um die Meßdaten untereinander vergleichen zu können, sind die Konzentrationen auf Mikrobar normiert. Die Partialdruckangabe in Mikrobar erhält man in einfacher Weise durch Multiplikation des Konzentrationswertes in vpm mit dem Systemdruck.

x) vpm: Volumenteil pro Million

	AVR	Dragon	Peach Bottom
H ₂ O (μbar)	1	1	1
CO ₂ (μbar)	3 - 6	0,5	0,6
CO (μbar)	500	10	10
H ₂ (μbar)	100 - 300	20	200
CH ₄ (μbar)	2 - 4	3	20
N ₂ (μbar)	100 - 500	3	15
Ar (μbar)	1 - 5	-	-
He-Druck (bar)	11	20	24

3. Sorbierte Gase an Graphit

Trotz der relativ hohen Graphittemperaturen im Core von 300°C-1100°C sind bemerkenswert große Gasmengen am Graphit chemisch adsorbiert. Für Stickstoff und Wasserstoff können aus radiochemischen Messungen Abschätzungen über die Menge gemacht werden, wenn man in Graphitproben aus dem Core, z. B. abgebrannten Brennelementen, die Konzentrationen an C-14 und H-3 bestimmt. Ferner wird angenommen, daß Tritium und Wasserstoff sich im Gasraum und im Graphit gleichmäßig verteilen und der radioaktive Kohlenstoff im wesentlichen über die n,p-Reaktion aus Stickstoff entsteht. Aus Messungen am AVR, die auf andere Reaktoren übertragbar sein sollten, läßt sich abschätzen, daß weniger als 0,1 % des Wasserstoffs und Stickstoffs in der Gasphase vorliegen. Für Sauerstoff existiert keine analoge radiochemische Methode. Aus Desorptionsmessungen von Kohlenstoffmonoxid an Reaktorgraphiten kann jedoch gefolgert werden, daß sich adsorbierter Sauerstoff ähnlich wie Stickstoff und Wasser-

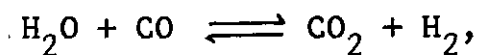
stoff verhält und entsprechend die am Coregraphit sorbierten Sauerstoffmengen um Größenordnungen höher sind als die im Gasraum befindlichen.

Die adsorbierten Gase bzw. das Adsorptionsvermögen des Graphits haben für den Betrieb eines HTR eine große praktische Bedeutung:

- Nahezu alle Gasreaktionen verlaufen über eine adsorbierte Phase.
- Bei jeder Temperaturerhöhung, z. B. auch bei jedem Anfahren, werden adsorbierte Gase freigesetzt.
- Für das Tritium des Primärkreislaufs stellt der Coregraphit eine sehr effektive Senke dar.

4. Reaktionen der Gase

Bei den möglichen Reaktionen der Gase mit Graphit ist zwischen Normal- und Störfallbedingungen zu unterscheiden. Bei Störfällen reagieren größere Mengen von beispielsweise Wasser oder Sauerstoff mit dem Graphit. In diesem Falle spielen die am Graphit adsorbierten Gase nur eine untergeordnete Rolle. Im Normalbetrieb nehmen jedoch die adsorbierten Gase in beträchtlichem Maße an den Gas-Graphitreaktionen teil, wie im vorigen Abschnitt erwähnt. Dies gilt auch für scheinbar homogene Gasreaktionen wie die "water shift reaction",

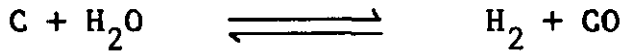


die über adsorbierte Phasen verläuft und deshalb eigentlich eine heterogene Reaktion ist.

5. Die Reaktion Graphit-Wasser

Die Graphit-Wasser-Reaktion ist die für den Reaktorbetrieb wichtigste chemische Reaktion, da die Wahrscheinlichkeit eines

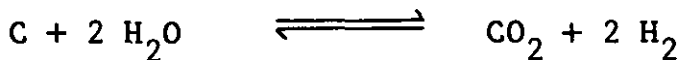
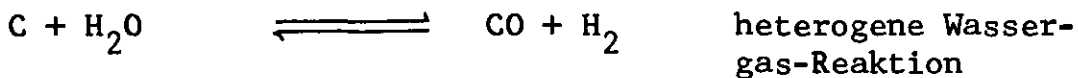
Wasserlecks relativ groß ist. Sie wird allgemein durch die Gleichung



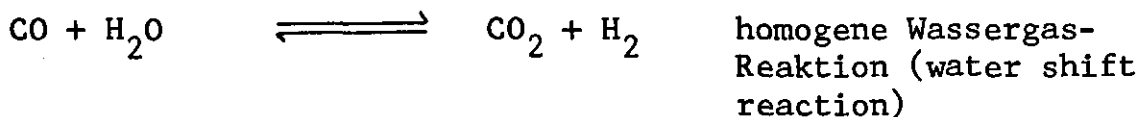
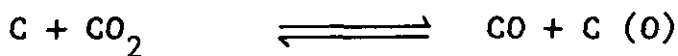
beschrieben. Wie die Erfahrungen gezeigt haben, ist im Normalbetrieb nur mit sehr geringen H_2O -Gehalten im Helium zu rechnen, so daß ein Korrosionsangriff kaum stattfindet. Dagegen ist im Störfall, d. h. z. B. durch ein Dampferzeugerleck, mit dem Einbruch größerer Wassermengen zu rechnen, die trotz unmittelbarem Abschalten des Reaktors zu einer hohen Wassergasbildung führen. Wassergas wiederum kann mit Luft, z. B. im Containment, explosive Gemische bilden.

Die erwähnte Gleichung für die Wassergasreaktion gibt die wichtigste chemische Umsetzung des Wassers wieder; daneben treten jedoch weitere Reaktionen auf, die allgemein auf folgende Weise formuliert werden können:

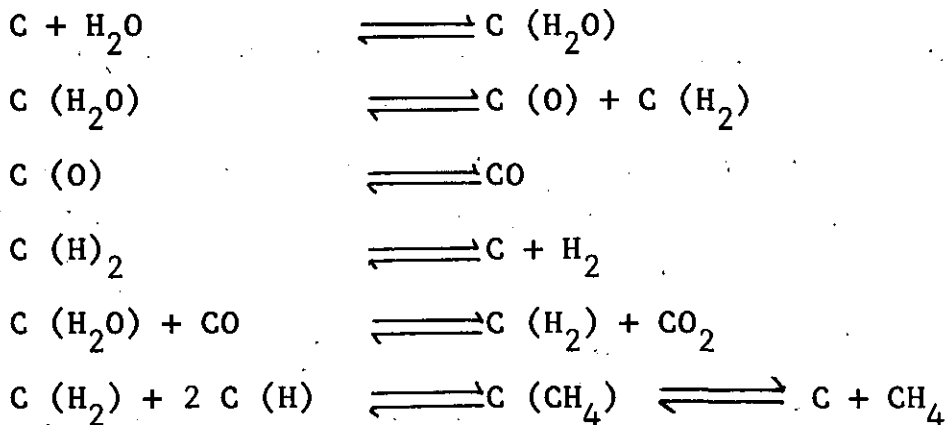
Primärreaktionen



Folgereaktionen

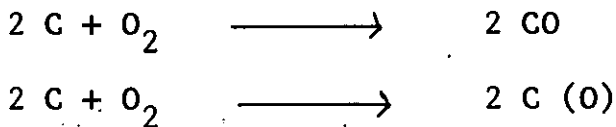


Die angegebenen Reaktionen geben die Bruttoreaktionen wieder. Unter Berücksichtigung von Adsorptionen, insbesondere bei geringen Konzentrationen, kann man folgende Einzelreaktionen annehmen:



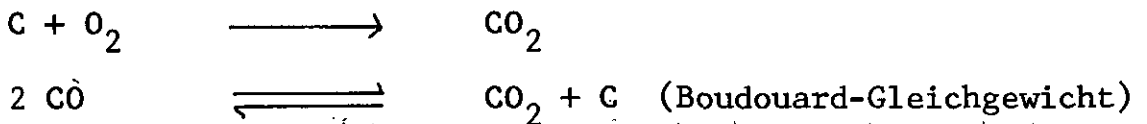
6. Die Reaktion Graphit-Sauerstoff

Die Reaktionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs mit Graphit ist um Größenordnungen höher als die des Graphits mit Wasser. Ferner beginnt die Reaktion bereits bei ca. 250°C, während die Reaktion Graphit-Wasser erst bei Temperaturen ab ca. 600°C merklich wird. Die wesentlichen Reaktionen sind:



Die zweite Gleichung soll andeuten, daß, je nach Temperatur, Sauerstoff am Graphit unter Bildung von "Graphitoxid" chemisch adsorbiert wird.

Bei niedrigerer Temperatur wird auch in steigendem Maße CO_2 entsprechend

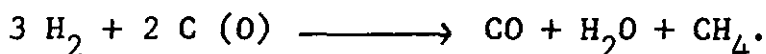


gefunden.

Wegen der hohen Affinität des Graphits zu Sauerstoff auch schon bei relativ niedrigen Temperaturen ist beim Reaktorbetrieb das Eindringen von Luft bzw. Sauerstoff strikt zu vermeiden.

Der adsorbierte Sauerstoff spielt auch eine entscheidende Rolle bei chemischen Reaktionen im Core.

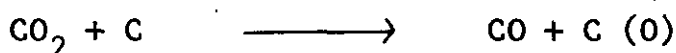
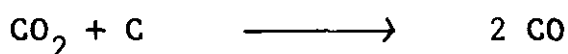
So verläuft die radiolytische Methan- und Wasserbildung aus Graphit und Wasserstoff höchstwahrscheinlich über adsorbiertes Oxid:



Bei vollständig entgastem, d. h. sauerstoff-freiem Graphit wurde in Loop-Experimenten keine Methan- oder Wasserbildung beobachtet.

7. Die Reaktion Graphit-Kohlendioxid

Das Konzentrationsverhältnis von CO zu CO₂ hängt über die Reaktionen



von der Temperatur ab. Bei höheren Temperaturen ist das Gleichgewicht zur CO-Seite verschoben.

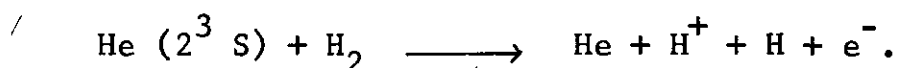
Bei Reaktorexperimenten wurde gefunden, daß die Graphit-Kohlendioxid-Reaktionen unter HTR-Bedingungen von der Strahlung nicht beeinflußt werden, im Gegensatz zu CO₂-gekühlten Reaktoren (Magnox und AGR), bei denen die Strahlung eine wichtige Rolle spielt.

8. Reaktionen des Wasserstoffs mit Graphit

Bei der Graphit-Wasserstoff-Reaktion ist die große chemische Adsorption des Wasserstoffs am Graphit besonders bemerkenswert. Bei Reaktorexperimenten, die an den Versuchsreaktoren AVR, Dragon und Peach Bottom durchgeführt wurden, wurde beobachtet, daß ein beträchtlicher Anteil des in den Kreislauf geblasenen

Wasserstoffs adsorbiert wurde. Bei der Adsorption wurden immer auch andere Gase, auch Tritium, freigesetzt.

Zu den insbesondere für das PNP-Projekt wichtigsten Reaktionen gehört die Methanbildung, da Methan zu einer Aufkohlung der metallischen Wärmetauscher führen kann. Die radiolytische Anregung bzw. Dissoziation des Wasserstoffs, die zu einer Methanbildung führt, geschieht nicht unmittelbar durch die Strahlung, sondern verläuft über angeregte Heliumatome. Dabei spielt unter den verschiedenen möglichen Anregungszuständen wahrscheinlich das metastabile He (2^3S) die wichtigste Rolle. Metastabiles Helium reagiert mit Wasserstoff u. a. auf folgende Weise:



Interessant ist, daß auch andere Gase, z. B. Stickstoff, mit metastabilem Helium reagieren. Durch einen genügend großen Überschuß an Stickstoff z. B. lassen sich alle metastabilen Heliumatome abfangen. Die Methanbildung kann auf diese Weise verhindert werden.

Der radiolytischen Bildungsreaktion wirkt die thermische Zerfallsreaktion entgegen. Am AVR wurden bei verschiedenen mittleren Gasaustrittstemperaturen, bei gleicher Reaktorleistung, folgende Wasserstoff/Methan-Verhältnisse gefunden:

Gastemperatur	$\text{H}_2 : \text{CH}_4$
770°C	10 : 1
850°C	40 : 1
950°C	100 : 1

Die Ergebnisse kann man höchstwahrscheinlich auf andere HTR's übertragen.)

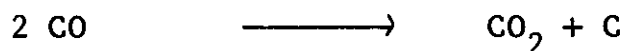
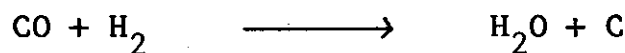
9. Reaktionen des Stickstoffs

Die Reaktionen des Stickstoffs im Primärkreislauf eines HTR sind gegenüber den Reaktionen der übrigen Gase von untergeordneter Bedeutung. Bereits erwähnt wurde der inhibierende Einfluß auf die radiolytische Methanbildung.

In PNP-Reaktoren, bei denen die Wärmetauscher höheren Temperaturen als bei einem nur Dampf erzeugenden HTR ausgesetzt werden, ist bei erhöhten Stickstoffkonzentrationen mit einer Nitrierung von Metallen zu rechnen.

10. Kohlenstoff-Transport

Bei Temperaturen oberhalb 250°C in Gegenwart geeigneter Katalysatoren, z. B. an den metallischen Oberflächen der Wärmetauscher, können einige Graphit-Gas-Reaktionen in umgekehrter Richtung ablaufen:



Auf diese Weise wird freier Kohlenstoff erzeugt, der sich auf den Wärmetauschern ablagern und bei höheren Temperaturen zu Aufkohlungen führen kann. Die bei der Kohlenstoffabscheidung zurückgebildeten Verunreinigungen H_2O , CO_2 und H_2 können erneut mit dem Graphit im Core reagieren und auf diese Weise einen "Kohlenstoff-Transport" verursachen.

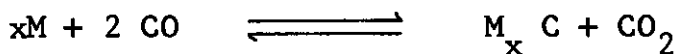
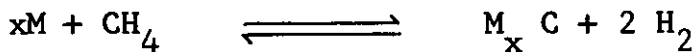
Es gehört zu den wesentlichen Aufgaben der Heliumreinigungsanlage, die Konzentrationen an CO und H_2 so niedrig zu halten, daß ein Kohlenstoff-Transport begrenzt wird.

11. Reaktionen der Gase mit Metallen

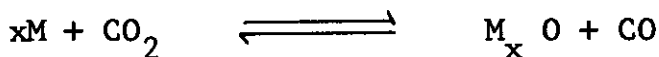
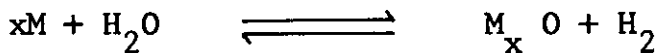
Bei höheren Temperaturen als an einem Dampferzeuger, die zum Beispiel an einem Röhrenspaltöfen oder den Schaufeln einer Heliumturbine auftreten, ist mit Reaktionen der Gase mit den Metallen zu rechnen.

Versuche zur Zeitstandfestigkeit von Metall-Legierungen in Helium mit Spurenverunreinigungen im vpm-Bereich an CO , CH_4 , CO_2 , H_2O haben ergeben, daß gerade diese geringen Verunreinigungen zu spezifischen Korrosionen (H_2O , CO_2) und Aufkohlungen (CO , CH_4) führen. Die Reaktionen können allgemein formuliert werden:

Aufkohlung



Oxydation



Langzeiterfahrungen liegen bisher noch nicht vor. Zur Klärung der Effekte und zur Prüfung der Verträglichkeit bestimmter Werkstoffe werden für das PNP-Projekt zur Zeit in verschiedenen Laboratorien umfangreiche Untersuchungen angestellt.

Graphitkorrosion durch Wasserdampf

von P. Kubaschewski und B. Heinrich

Hochtemperatur-Reaktorbau GmbH

Köln/Mannheim/Jülich

1. Einleitung

Der Graphit der Brennelemente und Reflektoren reagiert chemisch während des stationären Reaktorbetriebs mit Wasserdampfspuren, die im Kühlgas vorhanden sind. Erhöhte Reaktionen treten beim Störfall "Dampferzeugerleckage" oder "Prozeßgas-einbruch" auf. Mit dieser Korrosion des Graphits ist ein Festigkeitsverlust verbunden, der in der Reaktorauslegung zu berücksichtigen ist.

Eine erste Feuchtequelle bildet im Normalbetrieb das in den frisch eingeschleusten Brennelementen physisorbierte Wasser. Beim Aufheizen bis auf Kaltgastemperatur werden pro Brennelement etwa 25 mg H_2O freigesetzt, was beim THTR einer Wasserdampfquelle von 0,7 g/h entspricht. Um weitere Quellen - insbesondere kleine Leckagen der Dampferzeuger - abzudecken, werden für jeden Reaktor Berechnungen aufgrund einer angenommenen Auslegungsleckrate durchgeführt. Sie beträgt beim THTR 10 g/h, welcher Wert angesichts der niedrigen Feuchte- und Kohlenoxidpegel der Versuchsreaktoren konservativ ist. Ferner wurden zur Dichtheitsprüfung an den fertig verschweißten THTR-Dampferzeugern Vakuumtests durchgeführt. Aus der Empfindlichkeit der dort verwendeten Meßanordnung berechnet man für die Bedingungen des THTR-Normalbetriebs eine Wasserleckrate von $<1,2$ g/h.

Die genannte Auslegungsleckrate ist daher aus Sicht der Graphitkorrosion als ein zeitlicher Mittelwert über die Reaktorlebensdauer zu verstehen, wodurch auch kleine Störfälle und z.B. eine einem Dampferzeuger-Rohrreißer vorausgehende Periode erhöhter Dampfkonzentration im Kühlgas abgedeckt werden.

Im Störfall "Dampferzeuger-Rohrreißer" wird auslegungsgemäß mit dem Einbruch eines Dampferzeugerinhalt gerechnet - beim THTR also mit 3000 kg. Wenn - ebenfalls störfallbedingt - der lecke Dampferzeuger nicht detektiert werden sollte, kann er weiter mit Wasser bespeist werden, so daß mit noch größeren Dampfmengen im Primärkreis zu rechnen ist.

Aus dem vorstehenden ergibt sich, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten des Graphits in einem weiten Partialdruckspektrum vom μ bar-Bereich bis zu einigen bar Dampfdruck bekannt sein müssen.

2. Laboruntersuchungen

Abb. 1 zeigt die Korrosionsgeschwindigkeiten des Brennelement-graphits bei 1000 °C in Abhängigkeit vom H_2O -Partialdruck. Die Messungen wurden an Graphitkugeln in Brennelementgröße durchgeführt. Bei Dampfdrücken $< 1000 \mu$ bar ist die Reaktionsgeschwindigkeit dem H_2O -Druck proportional und oberhalb 0,4 bar variiert sie nur noch mit der Wurzel aus dem H_2O -Partialdruck. Die Messungen wurden in drei verschiedenen Gesamtdruckbereichen gefahren. Da die Korrosionsrate mit steigendem Druck sinkt,

resultieren im Kurvenverlauf $r(P_{\text{H}_2\text{O}})$ in Abb. 1 zwei Stufen.

Zur Beschreibung dieses charakteristischen Kurvenverlaufs wurde 1946 von Gadsby, Hinshelwood und Sykes folgender Ausdruck vorgeschlagen:

$$(1) \quad r = \frac{k_1 P_{\text{H}_2\text{O}}}{1 + k_2 P_{\text{H}_2} + k_3 P_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Die Gleichung ähnelt dem von Langmuir entwickelten Ausdruck für die Adsorptionsisotherme, weil die Reaktionsgeschwindigkeit r proportional der Zahl der an bestimmten reaktiven Stellen chemisorbierten H_2O -Moleküle ist. Ferner sagt Gleichung (1) aus, daß Wasserstoff die Reaktionsgeschwindigkeit herabsetzt, weil H_2 offenbar bei der Besetzung der gleichen reaktiven Zentren mit H_2O in Konkurrenz steht. Die "inhibierende" Wirkung von Wasserstoff wird in Abb. 2 für den Reflektorgraphit ATR-2E belegt. In dem hier gezeigten Partialdruckbereich $0,03 < P_{\text{H}_2\text{O}} < 5$ bar können die Korrosionsratenmessungen durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$(2) \quad r = \frac{6,4 \cdot 10^{11} \cdot \exp\left(-\frac{256\,000}{8,315\,T}\right) \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^{0,44}}{1 + 7,5 \cdot 10^{-5} \cdot \exp\left(\frac{121\,000}{8,315\,T}\right) \cdot P_{\text{H}_2}^{0,9} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^{-0,4}}$$

Die Vorfaktoren vor den die Temperaturabhängigkeit beschreibenden Exponentialausdrücken sind korrosionsgradabhängig und gelten hier für einen Graphitmassenverlust von 2 %. Der Vergleich von Gleichung (1) und (2) zeigt, daß der letztere Ausdruck grundsätzlich nur in einem begrenzten mittleren Wasser-

dampfpartialdruckbereich gelten kann.

Bei dicken Graphitkörpern, wie sie Brennelemente und Reflektorböcke im HTR darstellen, spielt die Wasserdampfdiffusion durch das Graphitporensystem eine zusätzliche, geschwindigkeitsbestimmende Rolle. Es handelt sich also um eine Konkurrenz zwischen Diffusion und chemischer Reaktion. Bei hohen Temperaturen ist die Wasserdampfkonzentration im Zentrum des Graphitkörpers nahe Null, und es bildet sich ein Korrosionsprofil aus. Die integrale Korrosionsgeschwindigkeit des Körpers ergibt sich aus der Lösung des 2. Fick'schen Gesetzes:

$$(3) \quad \text{divgrad} \left[D_{\text{eff}}(x) \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}(x) \right] - r_v(C_{\text{H}_2\text{O}}, C_{\text{H}_2}, x) = 0$$

r_v bedeutet hier die lokale Wasserdampf-Umsetzungsgeschwindigkeit am Ort x . Hierfür ist ein Gleichung (1) und (2) entsprechender Ausdruck einzusetzen. Dadurch daß sowohl der Gasdiffusionskoeffizient in Graphit D_{eff} als auch r_v vom lokalen Vorkorrosionsgrad (= relativer Massenverlust) abhängen, ist Formel (3) nur numerisch lösbar.

Zur Erläuterung zeigt Abb. 3 den Selbstdiffusionskoeffizienten von Wasserstoff in Brennelementgraphit als Funktion vom Druck. Der gesamte Diffusionswiderstand $1/D_{\text{eff}}$ setzt sich zusammen aus einem Term, der Stößen des Gasmoleküls gegen die Porenwand entspricht, und einem Term für Molekül-Molekül-Stöße:

$$(4) \quad \frac{1}{D_{\text{eff}}} = \frac{1}{R^+ \cdot \bar{v}} + \frac{P}{P^+ \psi D}$$

In Gleichung (4) bedeuten

- R^+ eine Stoffkonstante, die dem mittleren Porendurchmesser proportional ist,
 \bar{v} die mittlere Molekülgeschwindigkeit,
 P den Gesamtdruck,
 P^+ den Einheitsdruck,
 D den Diffusionskoeffizienten innerhalb der freien Gasphase beim Einheitsdruck,
 ψ einen Reduktionsfaktor, der die Graphitporosität charakterisiert.

Abb. 4 zeigt eine Auswertung der Formel (4) für A3₃-Graphit, einer neueren Version des Brennelementgraphits. Hier ist das Verhältnis D_{eff}/D von H₂O/Helium-Gemischen über dem Graphitkorrosionsgrad aufgetragen.

Im Grenzfall kleiner Graphitkorrosionsgrade und hoher Wasserstoffkonzentrationen kann jedoch die Diffusionsgleichung (3) so vereinfacht werden, daß auch geschlossene Lösungen der Differentialgleichung möglich sind:

$$(5) \quad D_{\text{eff}} \cdot \text{divgrad}(C_{\text{H}_2\text{O}}(x)) - k \cdot (C_{\text{H}_2\text{O}}(x))^n = 0$$

Diese Form ist von praktischer Bedeutung, weil bei stationärem Reaktorbetrieb relativ hohe H₂/H₂O-Konzentrationsverhältnisse im Kühlgas auftreten, wodurch die Änderungen der H₂-Konzentration im Graphit - bedingt durch die chemische Reaktion - vernachlässigbar bleiben; die Wasserstoffkonzentration ist dann in der Geschwindigkeitskonstanten k der Gleichung (5)

enthalten. Für eine Kugel mit dem Radius R lautet die Lösung von Gleichung (5), wenn die Reaktionsordnung $n = 1$ beträgt, also im Bereich niedriger H_2O -Partialdrücke :

$$(6) \quad i = D_{\text{eff}} \cdot C_0 \left[\sqrt{\frac{k}{D_{\text{eff}}}} \cdot \coth\left(R \sqrt{\frac{k}{D_{\text{eff}}}}\right) - \frac{1}{R} \right]$$

C_0 bedeutet hier die Wasserdampfkonzentration an der Kugeloberfläche und i die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit der Kugel in $[\text{mol}/\text{cm}^2 \text{ s}]$. Während für die Reflektorgraphite bei HRB Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k experimentell bestimmt werden, haben wir bei Brennelementgraphit nur Korrosionsversuche vollständiger Kugeln durchgeführt und k aus Gleichung (6) eliminiert.

Abb. 5 zeigt gemessene Korrosionsraten von vier bestrahlten AVR-Brennelementen als Funktion der Temperatur. Das Konzentrationsverhältnis H_2/H_2O betrug in diesen Versuchen 10 und 50, um die Verhältnisse einer HTR-Atmosphäre nachzuahmen. Die starke Streuung der Meßwerte rührt vom Einfluß katalytisch wirkender Verunreinigungen her, jedoch werden die Korrosionsgeschwindigkeiten, mit denen Auslegungsrechnungen für den THTR durchgeführt wurden, nicht überschritten.

3. Brennelementkorrosion im THTR

Im folgenden sollen die für Brennelementgraphit vorgestellten Daten benützt werden, um die Korrosion individueller Kugeln während ihrer Aufenthaltsdauer im THTR zu berechnen.

Die Brennelemente werden im THTR abhängig vom Abbrand auf Innen- und Außencore verteilt. Für die Rechnung wird das Core in fünf gedachte ringförmige Kanäle unterteilt, welche durch Fließlinien der Kugeln begrenzt sind. Für jeden Kanal ist eine mittlere Durchflußzeit definiert, die aus Modellversuchen bekannt ist. Jeder Kanal ist seinerseits axial in volumengleiche Gebiete unterteilt, deren jedes von einem Brennelement in ca. 15,8 Tagen durchlaufen wird. Für jede Masche in diesem Netz kann ein Wert für Neutronenfluß, Gastemperatur und Wärmeübergangszahl angegeben werden. Eine Abbrandroutine berechnet aus diesen Daten unter Berücksichtigung des schon erreichten Schwermetallabbrandes die Leistungserzeugung des Brennelementes und sein Temperaturprofil im Innern.

Für die Ableitung der Graphitkorrosion wurde das Temperaturprofil durch eine lineare Abhängigkeit vom Brennelementradius approximiert, wodurch die Diffusionsgleichung (5) über modifizierte Bessel- und McDonald-Funktionen lösbar bleibt.

Abb. 6 gibt die Korrosionsgeschwindigkeit im Innern der Brennelemente als Funktion vom Radius wieder. Parameter sind die Oberflächentemperatur und die Temperaturdifferenz zwischen Oberfläche und Zentrum. Die Wasserdampfkonzentration im THTR wurde in Konsistenz mit der Auslegungsleckrate mit 40 μ bar angesetzt. Unter dieser Bedingung erleiden die Brennelemente während ihrer Lebensdauer im Reaktor einen Gewichtsverlust zwischen 0,05 und 0,14 %, was bei Berücksichtigung der damit korrelierenden Materialfestigkeit tolerabel ist.

ABB.1 Korrosionsraten von A3-Graphit, III. AVR-Nachfüllcharge bei 1000 °C

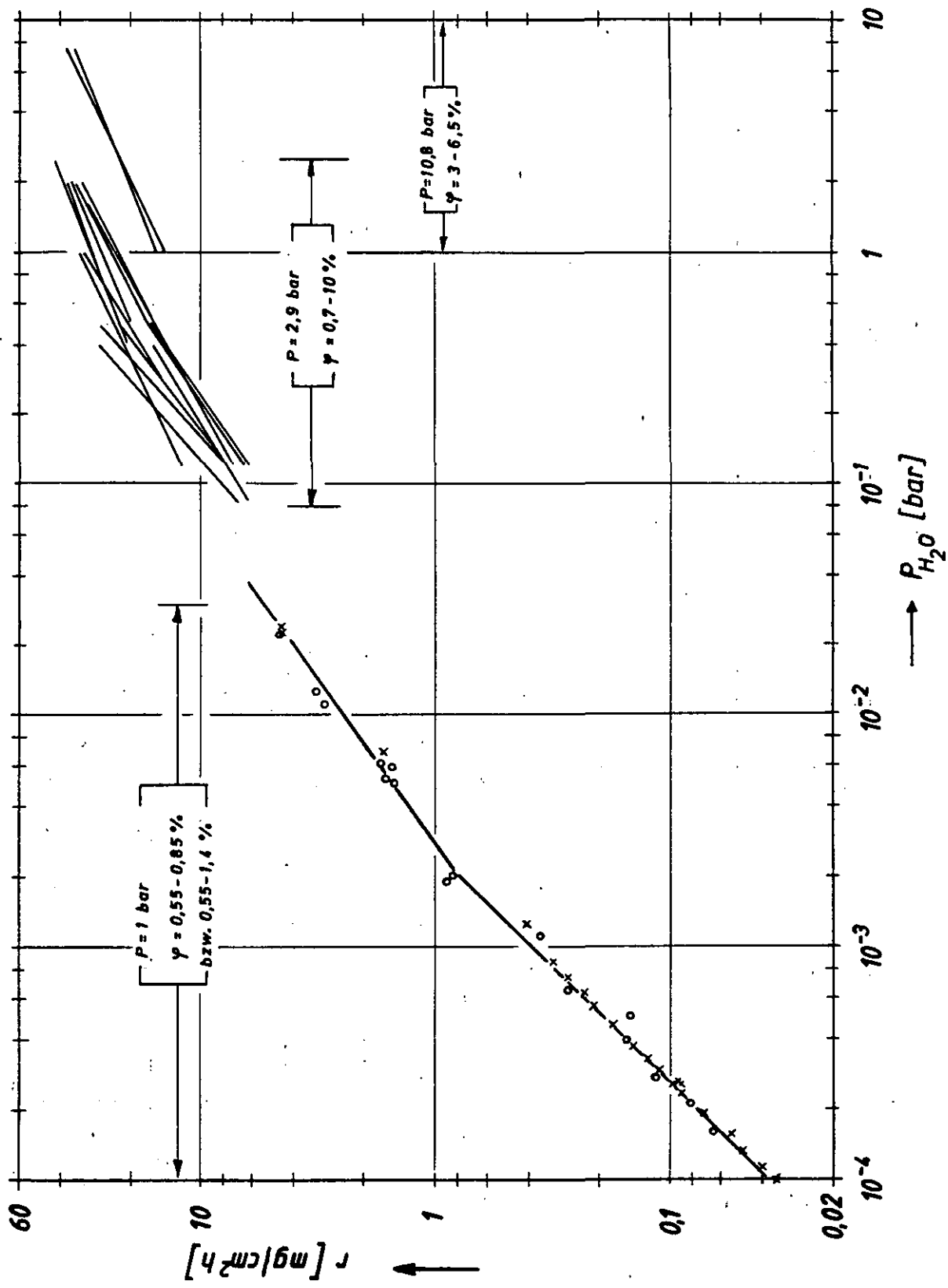


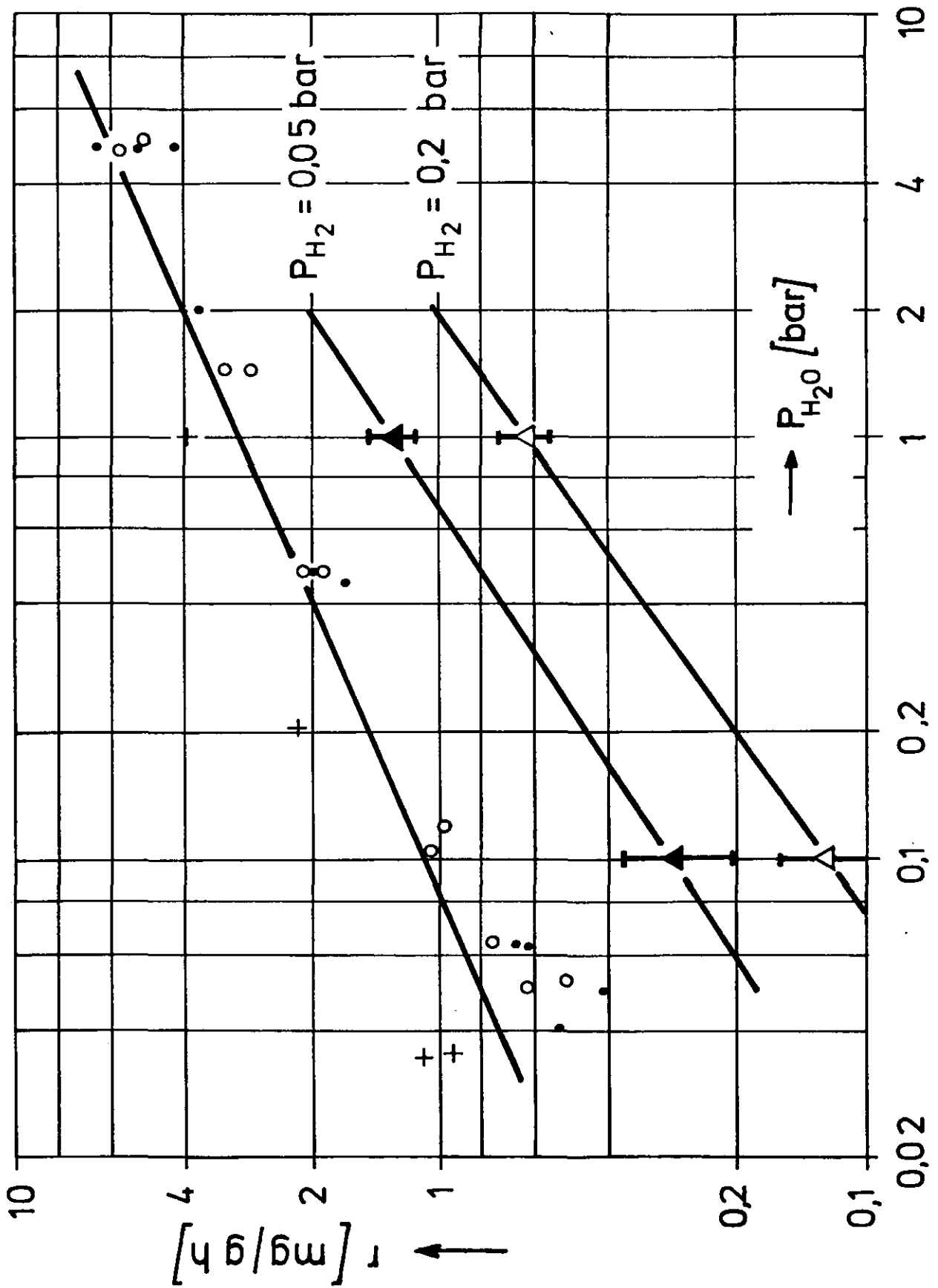
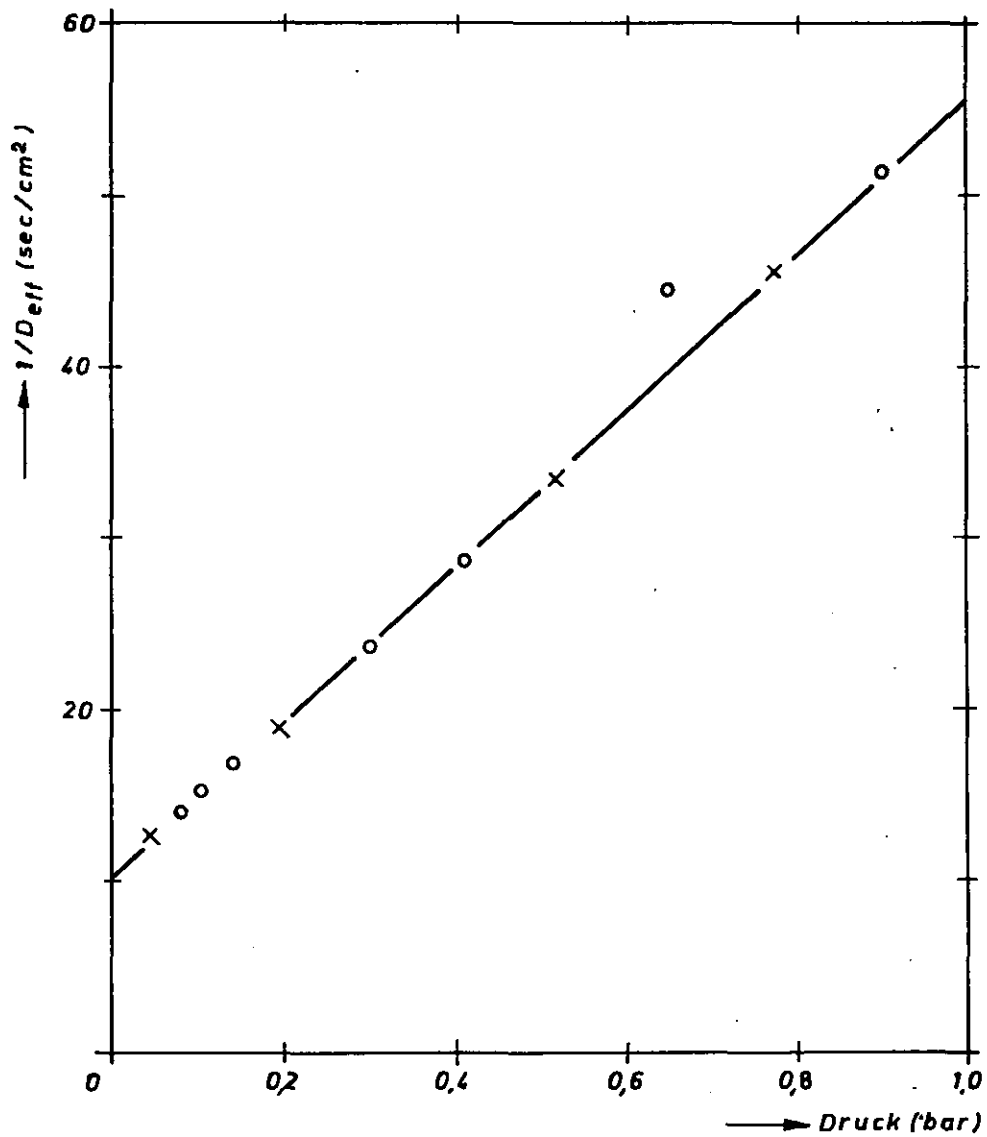
Abb. 2 : Korrosionsrate von ATR-2E bei $T = 1182 \text{ K}$, $\varphi = 2 \text{ Gew\%}$ 

ABB.3 effektive Diffusionskoeffizienten
von Wasserstoff in A3-Graphit
bei 22 °C



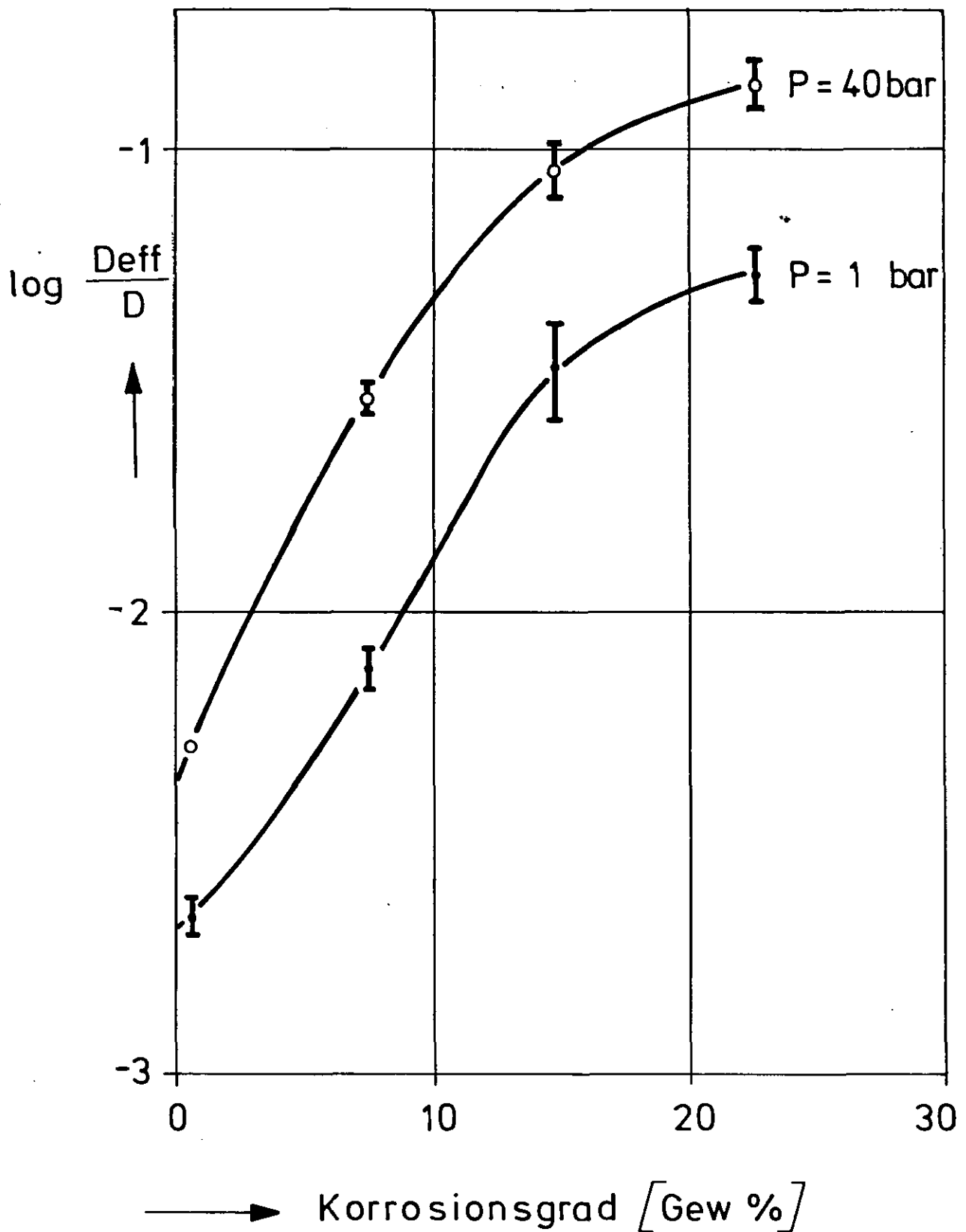


Abb. 4 : Gasdiffusion von He/H₂O-Gemischen in A3₃-Graphit

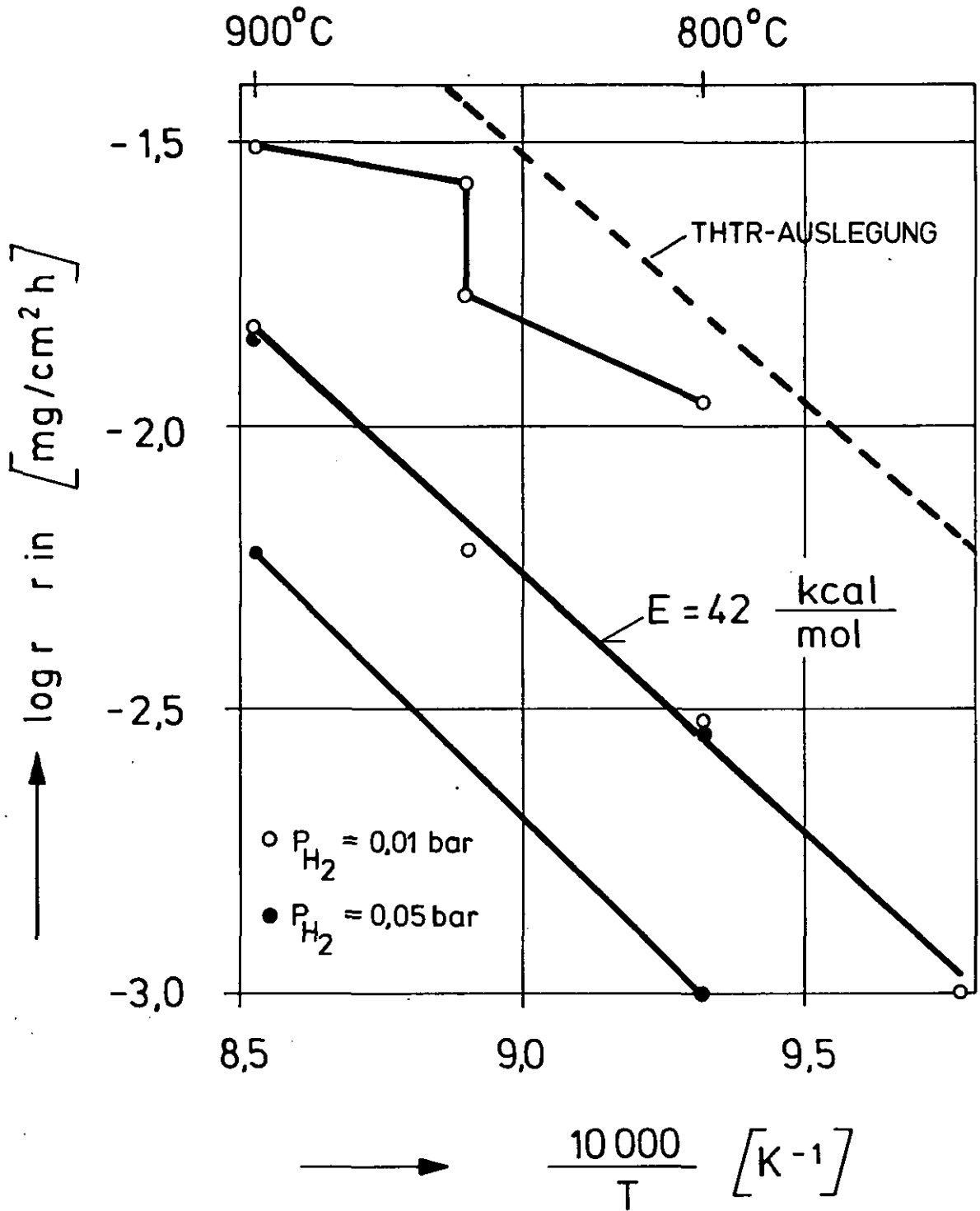


Abb. 5 : Temperaturabhängigkeit der Korrosionsraten bestrahlter AVR-Brennelemente bei $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,001$ bar

GRAPHITKORROSION IM HTR-KUGELHAUFEN BEI LUFTEINBRUCHSTÖRFÄLLEN UND IHRE BEEINFLUSSUNG DURCH KOMBINATION MIT WASSEREINBRUCH

von

W. Katscher und R. Moormann

KFA Jülich GmbH, Institut für Nukleare Sicherheitsforschung

1. Einführung

Das Eindringen von Wasser bzw. Wasserdampf in den HTR-Primärkreis ist, wie in vorangegangenen Papieren dargestellt, nicht auszuschließen. Gegen das Eindringen sicherheitstechnisch interessanter Luftmengen ist der HTR gut geschützt. Bei "Reaktor unter Druck" kann massiver Lufteinbruch praktisch ausgeschlossen werden, und auch bei Druckentlastungsstörfällen werden signifikante Lufteinbrüche insbesondere bei den Reaktoren in integrierter Bauweise zu extrem unwahrscheinlichen Ereignissen, was auch für die Störfallkombination mit Wassereinbruch gilt.

In beiden Fällen ist eine Analyse solcher "hypothetischer" Störfallabläufe trotz ihrer geringen Wahrscheinlichkeit geboten.

In der gegenwärtigen Phase der HTR-Entwicklung, die durch eine größere Konzeptvielfalt gekennzeichnet ist, lassen sich zwar keine detaillierten Analysen anfertigen, doch können Parameteruntersuchungen einen Überblick über die wesentlichen Phänomene sowie ein Gefühl für Auslegungserfordernisse zur Eindämmung von Störfallfolgen vermitteln. Solche Parameteruntersuchungen werden gegenwärtig durchgeführt; ein Teil wurde bereits veröffentlicht /3,4/. Aus dem betrachteten Bereich wurden zwei hypothetische Störfälle herausgegriffen, anhand derer im folgenden die charakteristischen, durch chemische Wechselwirkung zwischen Graphit und Gasverunreinigungen bedingten Vorgänge erläutert werden.

2. Bemerkungen zur Wirkungsweise der Graphitkorrosion am Beispiel O_2/C

In seinem Papier hat Nieder die chemischen Reaktionen von Gasverunreinigungen mit Graphit und auch untereinander ausführlich beschrieben, so daß sich hier eine Wiederholung erübrigt. Dagegen soll hier zum besseren Verständnis

der Korrosionsvorgänge anhand der Wechselwirkung Sauerstoff/Graphit kurz auf eine Besonderheit von Reaktionen mit porösen Medien eingegangen werden.

In Abb. 1 sind drei von einander zu unterscheidende Korrosionstypen schematisch in vereinfachter Form dargestellt. Im sogenannten "chemischen" Bereich, bei Temperaturen unterhalb ca. 500°C , verläuft die chemische Reaktion so träge, daß der Sauerstoff durch Diffusionsprozesse tief in das Porengefüge des Graphits eindringen kann. Der Korrosionsangriff ist praktisch gleichmäßig auf das Graphitvolumen verteilt mit entsprechenden gravierenden Langzeitauswirkungen auf die Festigkeit. Wegen der langsamen Reaktion spielt dieser Bereich bei Störfällen eine untergeordnete Rolle.

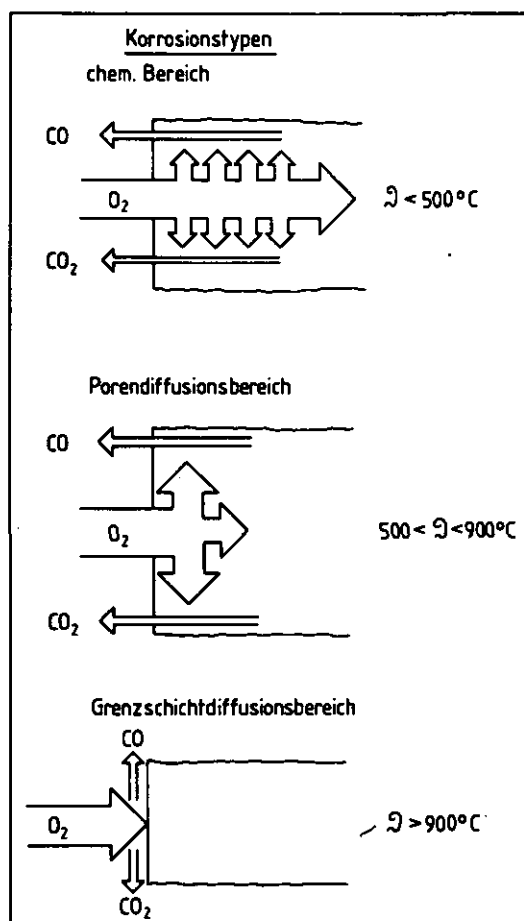


Abb. 1: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Korrosionsmechanismen bei der Graphit/ O_2 -Reaktion

In dem sich anschließenden Temperaturbereich von ca. 500-900°C, dem sogenannten "Porendiffusionsbereich", wächst die Reaktionsgeschwindigkeit so, daß der Transport des Sauerstoffs (und auch der Reaktionsprodukte) im Porengefüge ein geschwindigkeitsbestimmender Faktor wird. Mit steigenden Temperaturen wird die Eindringtiefe immer geringer. Der Graphit in den tieferliegenden Schichten bleibt unversehrt. Sowohl im chemischen als auch im Porendiffusionsbereich hat der Strömungszustand des den Graphit umgebenden Gases praktisch keinen Einfluß auf die Reaktion. Der chemische Abbrand ist gleichmäßig auf Volumen bzw. Oberfläche verteilt.

Bei Temperaturen oberhalb ca. 900°C wird die chemische Reaktion dann so schnell, daß alle die Oberfläche des Graphitkörpers erreichenden Sauerstoffmoleküle dort reagieren. In diesem "Grenzschichtdiffusionsbereich" wird die Reaktionsgeschwindigkeit besonders von den Transportvorgängen in der laminaren Unterschicht des den Graphit umströmenden Gases bestimmt.

Dieses ist der Bereich, in dem die Analogie zwischen Stoff- und Wärmeaustausch gültig ist, d.h., der Graphitabbrand folgt - wie der Wärmeübergang - dem Strömungsbild, er verteilt sich entsprechend ungleichmäßig über die Oberfläche des angeströmten Körpers. Da es sich nur um eine Oberflächenreaktion handelt, ist eine Schwächung der Graphitstrukturen unmittelbar an ihrer Formänderung erkennbar. Die geschilderten Phänomene gelten auch für andere Reaktionen wie die Boudouard- und die Wassergasreaktion, allerdings hier bei entsprechend höheren Temperaturen.

Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß die obige Darstellung die Vorgänge sehr vereinfacht wiedergibt; so sind beispielsweise Verschiebungen der Temperaturgrenzen in Abhängigkeit von Geometrie oder Strömungszustand nicht berücksichtigt.

3. Das Rechenmodell REACT/THERMIX

Zur Berechnung der Graphitkorrosion bei Luft-, Wasser- und Prozeßgaseinbruchstörfällen im HTR wurde das Rechenprogramm REACT/THERMIX entwickelt. Es ist speziell auf den Kugelhaufen-HTR zugeschnitten, wobei Kenntnisse über Festbettreaktoren der chemischen Verfahrenstechnik genutzt wurden.

Grundlage des Programms ist der Thermodynamikcode THERMIX. Er beschreibt den HTR unter getrennter Darstellung von fester und fluider Phase in einem

orthogonalen Rechengitter durch finite Differenzen. Die Kugelschüttung und die übrige zu berücksichtigende Kernstruktur wurden mit Hilfe eines instationären, zweidimensionalen Wärmeleitmoduls abgebildet. Das Fluid wird mit einem quasistationären zweidimensionalen Modul für Strömungsfeld- und Gas-temperaturberechnung erfaßt.

An den Fluidmodul direkt gekoppelt ist der Korrosionsmodul REACT. Fluid- und Korrosionsmodul werden vom Wärmeleitmodul zeitschrittweise aufgerufen, wie in Abb. 2 dargestellt.

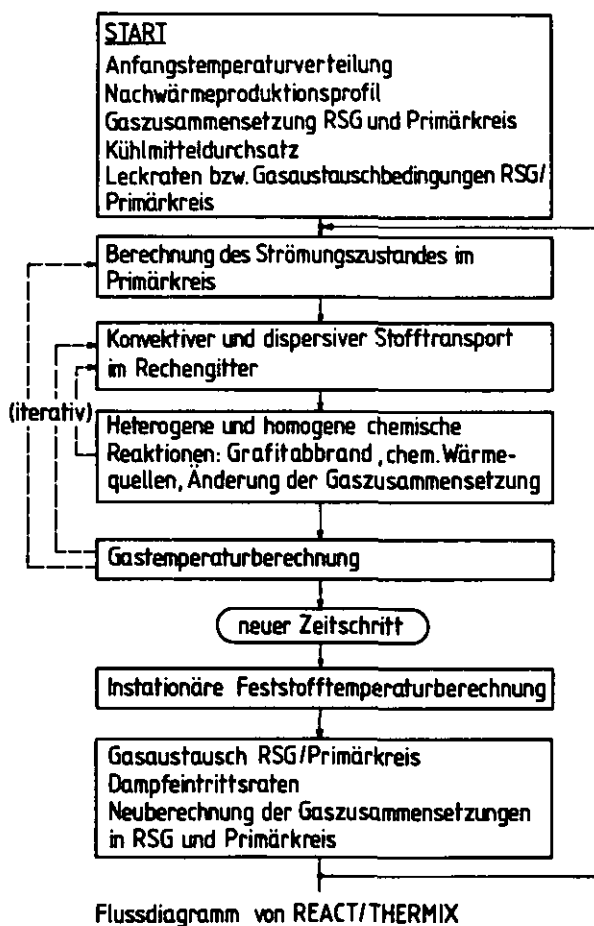


Abb. 2

O_2/C - und die Boudouardreaktion - aus eigenen Experimenten; sie werden durch Literaturdaten ergänzt. Im chemischen Bereich werden bisher aus dem Porendiffusionsbereich extrapolierte Werte benutzt, während im Grenzschichtdiffusionsbereich die Analogie zwischen Stoff- und Wärmeübergang angesetzt wird. Bei der Erfassung der heterogenen chemischen Reaktion wird eine Geometrieänderung der Graphitkörper nicht berücksichtigt, was in der Regel zu pessimistischen Ergebnissen führt.

Im REACT-Programm werden für jede Masche die heterogenen und homogenen chemischen Reaktionen, der Graphitabbbrand, die chemischen Wärmequellen bzw. -senken und die Änderung der Gaszusammensetzung berechnet. Soweit die Daten Einfluß auf die Thermodynamik haben, werden sie an THERMIX übergeben; die Reaktionsenthalpien der homogenen Reaktionen werden auf das Fluid und auf den Graphit aufgeteilt, im vorliegenden Fall jeweils zur Hälfte. Die Reaktionsenthalpie der heterogenen Reaktionen verbleibt vollständig im Feststoff.

Die zur Berechnung der heterogenen chemischen Reaktionen erforderlichen reaktionskinetischen Daten stammen im Porendiffusionsbereich zu einem großen Teil - vor allem für die

Die Berechnung der homogenen CO-Nachverbrennung stützt sich auf Angaben von Howard, Williams und Fine /1/; der gleiche kinetische Ansatz wird auch für die Wasserstoffverbrennung benutzt. Die Kinetik der Water-shift-Reaktion wird aufbauend auf Angaben von Graven und Long /2/ beschrieben.

4. Rechnungen zum Lufteinbruch

4.1 Annahmen und Voraussetzungen

Die im folgenden beschriebenen Rechnungen wurden am Beispiel des Prozeßwärmereaktors PNP-500 durchgeführt, dessen Coreaufbau weitgehend dem THTR-300 entspricht und hier als bekannt vorausgesetzt wird. Folgender Störfallverlauf wird angenommen:

Der Reaktor wird infolge Druckentlastung des Primärkreises abgeschaltet. Das austretende Helium vermischt sich vollständig mit der Luft des Containments (Containmentvolumen $125\,000\text{ m}^3$, Temperatur 20°C , relative Feuchte 60 %), in dem sich nach erfolgtem Druckausgleich 15,5 v/o O_2 , 58,5 v/o N_2 und 25 v/o He und 1 v/o H_2O bei einem konstanten Druck von 1,5 bar befinden. Fünf Minuten nach erfolgter Reaktorabschaltung geht das Nachwärmeabfuhrsystem (NWA) in Betrieb, wobei das Gas in die Kaltgassammelkammer mit einer konstanten Temperatur von 300°C eintritt. Diesem Kühlgasstrom ist ein konstanter Volumenanteil aus der Containmentatmosphäre beigemischt. Es wird ferner postuliert, daß sich das gleich große aus dem Primärkreis in das Containment strömende Gasvolumen spontan mit der Containmentatmosphäre vermischt.

Die charakteristischen korrosionsbedingten Vorgänge im Kugelhaufen werden im folgenden anhand der Kombination "Kühlgasdurchsatz = 1,5 % des auf Helium bezogenen Normalbetriebs-Massenstroms, Anteil der beigemengten Containmentatmosphäre 20 %" erläutert. Eine ausführliche, einen weiteren Parameterbereich abdeckende Darstellung befindet sich in /3/.

4.2 Ergebnisse

Abb. 3a zeigt einen schematischen Längsschnitt durch das Core des PNP-500 mit dem einskizzierten Rechengitter. In Abb. 3b sind die Temperaturverläufe in der Coreachse für verschiedene Zeitpunkte nach Störfallbeginn aufgetragen. Zum Zeitpunkt 5 Minuten, d.h., unmittelbar zu Beginn des NWA-Betriebes und damit auch der Lufteinspeisung, befindet sich das Temperatur-

maximum (1030°C) in der Nähe des Bodenreflektors. Bedingt durch die exothermen Reaktionen mit dem Luftsauerstoff in den oberen Coreregionen, die im vorliegenden Fall eine maximale zusätzliche Heizleistung von ca. 5 MW ergeben, wandert das Maximum zunächst in Richtung Coreoberfläche, wobei jedoch die Maximaltemperatur nur verhältnismäßig geringfügig ansteigt und nach 4,5 h in einer Coretiefe von 2,7 m ihren Extremwert von 1060°C erreicht. Danach wandert das Maximum wieder stromabwärts, der Reaktor kühlt ab.

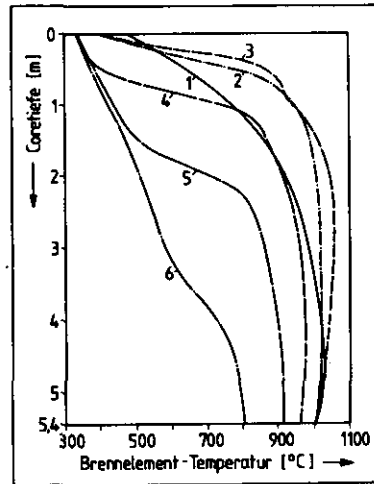
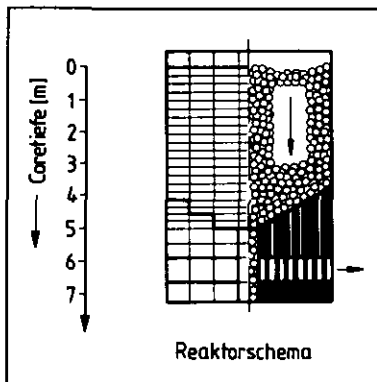


Abb. 3 b

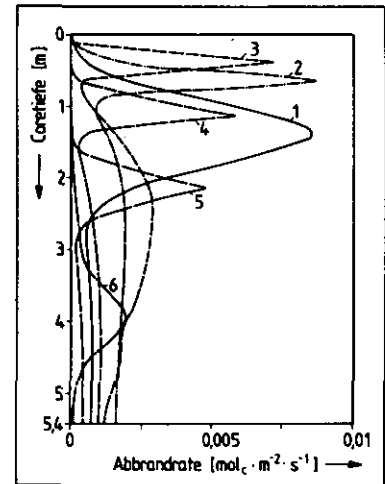


Abb. 3 c

1	300 s =	5 min =
2	2300 s =	38,3 min =
3	16300 s =	271,7 min =
4	44300 s =	738,3 min =
5	66300 s =	1105 min =
6	94300 s =	1571 min =

Abb. 3 a

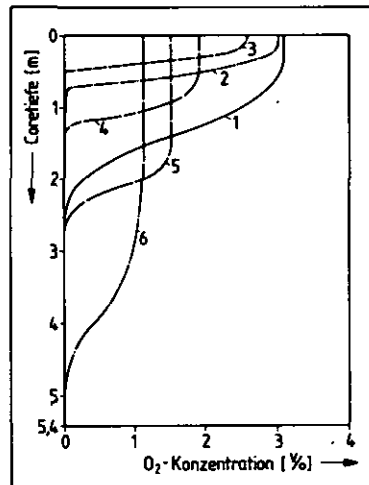


Abb. 3 d

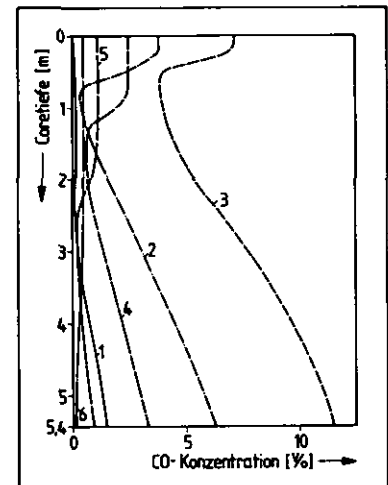


Abb. 3 e

Abb. 3: Rechenergebnisse von REACT/THERMIX für einen hypothetischen Druckentlastungsstörfall mit nachfolgendem Lufteinbruch beim PNP-500. Dargestellt sind die zur Reaktorachse gehörenden Profile von Graphittemperatur (3b), Abbrandrate (3c), O₂-Konzentration (3d) und CO-Konzentration (3e).

Die zugehörigen Kohlenstoffabbrandraten zeigt (Abb. 3c). Unmittelbar nach Einspeisebeginn der Luft ist die Reaktionszone noch relativ breit. Der eingespeiste Sauerstoff ist erst in einer Coretiefe von 2,7 m vollständig verbraucht. Daß die Reaktionsrate nicht auf null zurückgeht, liegt an der einsetzenden Boudouardreaktion, die entgegen aus der Literatur extrapolierten Daten, die in den Rechnungen zu /3/ noch benutzt wurden, unter Berücksichtigung unserer Meßergebnisse an Bedeutung gewinnt. Bis zu einem Zeitpunkt von ca. 4,5 h verschiebt sich die wesentlich schmaler werdende O_2 -Reaktionszone zum Coreeintritt, wonach sie stromabwärts durch das Core wandert. Infolge Temperaturerhöhung und Erhöhung des CO_2 -Partialdruckes nimmt zunächst auch die Boudouard-Reaktionsrate stark zu, was dazu führt, daß die heterogene O_2 /Graphitreaktion, die anfangs als Reaktion mit dem Sauerstoff dominierte, zurückgedrängt wird und schließlich der O_2 -Umsatz überwiegend über die homogene Verbrennungsreaktion erfolgt. Der Sauerstoffverbrauch ist vollständig, wie Abb. 3 d verdeutlicht. Durch die homogene Verbrennung wird ferner der Kohlenmonoxidgehalt bei jedem Kühlgasumlauf wieder erheblich reduziert (siehe Abb. 3e).

Von Bedeutung ist auch der maximale Brennelementabbrand. Er wird einerseits besonders dadurch begrenzt, daß die Reaktionszonen im vorliegenden Fall nicht ortsfest sind, sondern durch das Core wandern, und zum anderen dadurch, daß sich die Boudouardreaktion über einen großen Bereich verschmiert ohne die "Reaktionsspitzen", die im Bereich der Reaktion mit Sauerstoff zu sehen sind. So bleibt in unserem Fall der maximale chemische Abbrand auf 17 w/o beschränkt. Zum Vergleich: die brennstofffreie Schale repräsentiert 42 % des gesamten Brennelement-Volumens.

5. Kombierter Luft- und Wassereinbruch

Für die Störfallkombination Luft- und Wassereinbruch wurde folgender hypothetischer Fall angenommen: Durch Dampferzeugerschaden gelangen 6 t Dampf in den unter Druck stehenden Primärkreis, wo sie sich homogen mit dem Helium vermischen. Mit Beginn der Dampfeinspeisung erfolgt die Reaktorabschaltung. An den Dampfeinbruch schließt sich eine Druckentlastung des Primärkreises mit vollständiger Gasvermischung im Containment an, wobei Kondensationsprozesse unberücksichtigt bleiben. Das NWA-System startet 5 Minuten nach Reaktorabschaltung mit gleichem Durchsatz wie im oben beschriebenen Lufteinbruchfall; ebenso wird die gleiche Austauschrate Primärkreis/Containment angenommen.

Wegen des hohen Dampfgehaltes werden zu Anfang die Korrosionsphänomene weitgehend von der heterogenen Wassergasreaktion bestimmt. Das kommt auch in Abb. 4 zum Ausdruck, in der die Wärmeproduktion durch chemische Reaktionen als Funktion der Zeit im Vergleich zum reinen Lufteinbruchstörfall aufgetragen ist. Während der ersten 5 Minuten nach Beginn der Nachwärmeabfuhr führt die endotherme, heterogene Wassergasreaktion im Luft/Dampfeinbruchstörfall zu einer gegenüber dem Lufteinbruch deutlich verminderten Wärmefreisetzung. Danach verschwinden die Unterschiede weitgehend, da der Wasserdampfgehalt durch den Austausch mit dem Containment und die Wassergasreaktion abnimmt. Auch das Wandern der Reaktionszonen verläuft ähnlich, und auch die Spitzentemperaturen unterscheiden sich nur unwesentlich.

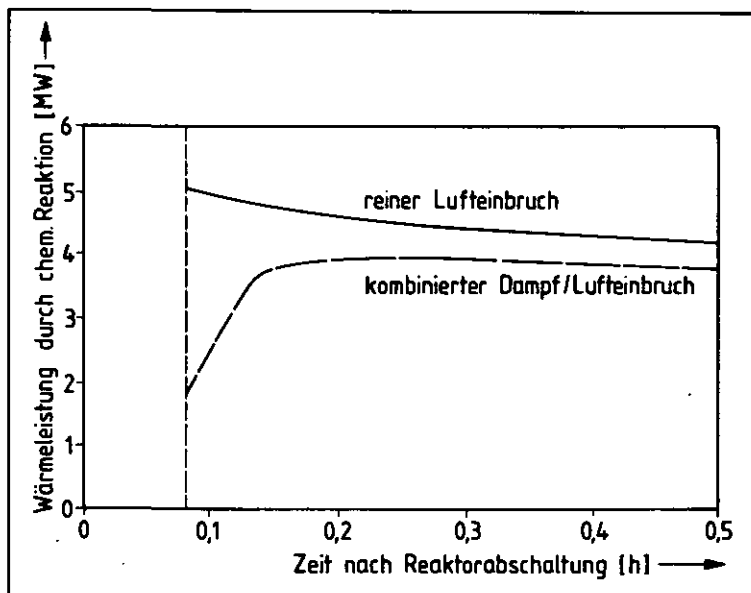


Abb. 4: Wärmeleistung durch chemische Reaktionen bei Lufteinbruch und kombiniertem Dampf/Lufteinbruch im PNP-500 als Funktion der Störfallzeit

Der Anteil an oxidierbaren Gasen ist jedoch im Vergleich zum reinen Lufteinbruchstörfall größer, so daß der Übergang zur fast ausschließlich homogenen Umsetzung des Sauerstoffs etwas früher einsetzt.

Die Konzentrationen der brennbaren Gase vor Eintritt in den Kugelhaufen sowie die Sauerstoffkonzentration sind für beide beschriebenen Störfälle in Abb. 5 für einen Zeitraum von 18 Stunden aufgetragen. Beim reinen Lufteinbruch baut sich der CO-Gehalt innerhalb der ersten 3 Stunden bis zu einem Maximalwert von 7,6 v/o auf, um dann infolge der sinkenden Reaktortempera-

turen und damit verringerter Bildungsraten durch die Boudouardreaktion wieder abzunehmen. Nach 18 h beträgt der CO-Gehalt nur noch ca. 1,5 v/o.

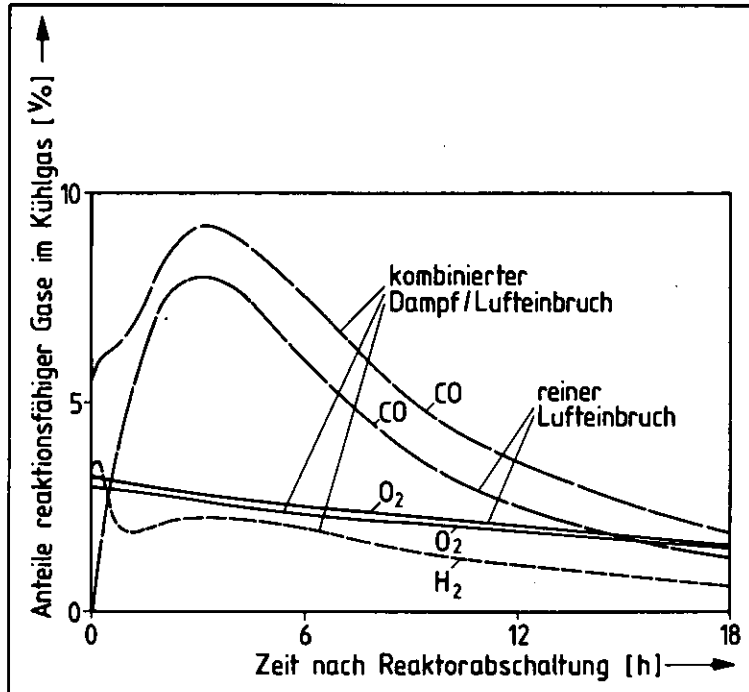


Abb. 5: Konzentrationen brennbarer Gase sowie des Sauerstoffs in der Kaltgas-sammelkammer des PNP-500 bei Lufteinbruch sowie kombiniertem Dampf/Lufteinbruch als Funktion der Störfallzeit.

Beim kombinierten Luft/Wassereinbruch überlagert sich dem aus der Boudouardreaktion stammenden CO-Anteil der, der von der heterogenen Wassergasreaktion herrührt. Letzterer Anteil hat zu Störfallbeginn sein Maximum und sinkt dann wegen des abnehmenden Wasserdampfgehaltes im Primärkreis und der einsetzenden homogenen Verbrennungsreaktionen rasch ab, was am Verlauf der Wasserstoffkonzentration deutlich wird. Diese erreicht nach Durchlaufen eines Minimums nach ca. 4 h ein flaches Maximum, das im wesentlichen von der bis dahin noch erfolgenden Aufheizung des Cores herrührt, um dann, wie auch der CO-Gehalt, kontinuierlich abzusinken. Der Maximalwert der CO-Konzentration beträgt 9 v/o, die Wasserstoffkonzentration zum gleichen Zeitpunkt 2,3 v/o. Ob damit mit dem Luftsauerstoff ein zündfähiges Gemisch erreicht wird, wäre noch zu prüfen. Zündfähigkeit wäre, wenn überhaupt, jedoch nur für eine begrenzte Zeit und auch nur für einen begrenzten Raum im Primärkreis gegeben. Was den Raum anbetrifft, so befindet sich Sauerstoff lediglich im Bereich zwischen der Bruchstelle Primärkreis/Containment und der oberen Coreregion.

Es sei noch erwähnt, daß in dem geschilderten Fall, vollständige Vermischung vorausgesetzt, im Containment der CO-Gehalt 2,8 v/o, der Wasserstoffgehalt 0,8 v/o nicht überschreitet und somit Zündgrenzen nicht erreicht werden.

6. Schlußbemerkung

Die vorgestellten Rechnungen stehen in einer Reihe von Untersuchungen, die Auskunft geben sollen über die Wechselwirkung des Graphits im HTR-Primärkreis mit eingedrungenen Fremdgasen. Die beiden extremen Beispiele verdeutlichen das verhältnismäßig gutmütige Verhalten des HTR bei massivem Luft- wie auch bei kombiniertem Luft- und Wassereinbruch unter Nachwärmeabfuhrbedingungen. Weder die Temperaturverläufe noch die maximalen Brennelementabbrandwerte lassen massive Spaltproduktfreisetzung erwarten.

Neben den hier dargestellten Rechnungen für Störfälle bei druckentlastetem HTR können mit REACT/THERMIX auch Störfälle unter Druck untersucht werden; während entsprechende Rechnungen zum Wassereinbruchstörfall im Rahmen von Auslegungsarbeiten für den PNP-500 bereits durchgeführt worden sind, wird an der Erweiterung des Codes auf den Prozeßgaseinbruch noch gearbeitet. Weitere vorgesehene Erweiterungen an REACT/THERMIX betreffen eine verbesserte Modellierung des gesamten Primärkreises sowie eine verfeinerte Beschreibung des Korrosionsgeschehens am Kugelumfang. Letzteres wird in enger Verbindung mit einem in KFA-ISF derzeit in Betrieb gehenden Kugelhaufen-Korrosionsexperiment geschehen, das nicht nur der Überprüfung der Rechenergebnisse von REACT/THERMIX dient, sondern auch Daten über die korrosionsbedingte Abbrandverteilung auf der Oberfläche von Brennelementkugeln liefern soll.

Literatur

- /1/ J.B. Howard, G.C. Williams, D.H. Fine: Kinetics of carbon monoxide oxidation in postflame gases; Proc. 14th Symposium on combustion; Pittsburgh (Pa) (1973), S. 975-86
- /2/ W.M. Graven, M.J. Long: Kinetics and mechanisms of the two opposing reactions of the equilibrium $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$; Journal of the American Chemical Society, 76 (1954) 2602 ² und ² 6421
- /3/ R. Moormann, W. Katscher, H.-K. Hinssen, K. Petersen: Verhalten des HTR-Kugelhaufens bei massivem Lufteinbruch; Atomkernenergie/Kerntechnik Bd. 35, Lfg. 4 (1980), 270-274
- /4/ R. Moormann, W. Katscher, H.-K. Hinssen: Graphitkorrosion bei hypothetischem Kombiniertem Luft- und Wassereinbruch in das Core eines Kugelhaufen-HTR; Proc. Jahrestagung Kerntechnik 81, Düsseldorf, 24.-26.3.81, S. 183-186

Heliumverunreinigungen in einem PNP-Primär-Kreislauf

von M. Reif

Gesellschaft für Hochtemperaturreaktor-Technik mbH,
Bergisch-Gladbach 1

1. Zielsetzung und Zweck der Definition von Verunreinigungsgehalten im Primärhelium

Eine möglichst genaue Kenntnis der voraussichtlichen Zusammensetzung des Primärkühlgases und der An- und Abreicherungsvorgänge der Verunreinigungsbestandteile im Kreislauf ist erforderlich zur Abschätzung der Graphitkorrosion während der Reaktorlebensdauer und zur Voraussage des Verhaltens der metallischen Einbauten. Darüberhinaus soll die Definition der erwarteten Verunreinigungsgehalte im Helium bereits im Planungsstadium der Anlage als Vorgabe für Berechnungen und Werkstoffprogramme dienen, damit Tests und Erprobung speziell der für den Einsatz im hohen Temperaturbereich vorgesehenen Materialien unter möglichst realistischer Kühlgasatmosphäre vorgenommen werden können.

Die nach derzeitigem Kenntnisstand erwarteten Gehalte wurden ausgehend von einer 1977 spezifizierten Zusammensetzung eines Testheliums für PNP-Materialuntersuchungen /1/ unter Berücksichtigung neuer Erkenntnisse zu Eindring- und Bildungsraten und zu Reaktionsmechanismen der Verunreinigungsbestandteile im Kreislauf /2.3.4/ ermittelt (Tabelle 1).

2. Randbedingungen

Die allgemeinen chemischen Vorgänge im Kühlkreislauf von HTR-Anlagen, die möglichen Quellen für Verunreinigungen und die Reaktionen der Gasbestandteile mit Graphit sind in den Vorträgen

"Grundzüge der HTR-Chemie
Graphitkorrosion durch Wasser und
Graphitkorrosion durch Luft"

ausführlich erläutert.

In der vorliegenden Ausarbeitung werden Modellvorstellungen und Berechnungen beschrieben, die Aussagen über die Konzentrationen und das Verhalten dieser Verunreinigungen im Primärkreis einer PNP-Anlage ermöglichen.

Der PNP-Reaktor (Prototypanlage Nukleare Prozeßwärme) ist ein Hochtemperaturreaktor zur Anwendung als Prozeßwärmequelle für Kohlevergasungsanlagen, bestehend aus einem Kreislauf zur hydrierenden Vergasung von Braunkohle (HKV-Loop) mit den Hauptkomponenten Röhrenspaltöfen und Dampferzeuger und einem Kreislauf zur Wasserdampfvergasung von Steinkohle (WKV-Loop), in dem die Wärme über einen He/He-Wärmetauscher einem Wasserdampfgenerator zugeführt wird, der in einem Helium-Zwischenkreislauf angeordnet ist.

Wesentliche Auslegungsmerkmale, die die chemischen Reaktionen im Primärkreis beeinflussen und den PNP-Reaktor von anderen HTR-Anlagen unterscheiden, sind die höheren Wasserstoff-Permeationsraten in den Primärkreis, die höheren Temperaturen und der durch die Tritiumproblematik bedingte größere Durchsatz durch die erste Stufe der Gasreinigungsanlage.

Die Abschätzungen der erwarteten Kühlgasverunreinigungen und deren Bandbreiten gelten für folgende Anlagendaten:

- thermische Reaktorleistung 500 MW
- OTTO-Kreislauf mit 14 BE $\cdot h^{-1}$
- mittlere/maximale Reaktionstemperatur 950/1.000 °C
- Primärgasdruck 40 bar
- Heliummasse primär 6.800 kg
- wasserdampfdotierter Zwischenkreislauf
- Gasreinigungskonstante

$$\alpha = \frac{\text{Heliumdurchsatz im Reinigungssystem}}{\text{Gesamt-Heliuminventar}}$$

1. Reinigungsstufe

Zur Entfernung von staubförmigen Verunreinigungen, sowie insbesondere von Tritium, H_2 , CO, H_2O und CO_2

$$\alpha_1 = 0,3 \cdot h^{-1}$$

2. Reinigungsstufe (Tieftemperaturteil)

Zur Entfernung der leichtflüchtigen Verunreinigungen CH_4 , N_2 , Ar sowie Resten von H_2O und CO_2 und zur Verzögerung von Kr- und Xe-Isotopen

$$\alpha_2 = 0,06 \cdot h^{-1}$$

Zur Beschreibung der Kühlgasatmosphäre wurden nur die Gasbestandteile untersucht, die für die chemischen Reaktionen im Primärkreis von Bedeutung sind, nicht jedoch staubförmige Verunreinigungen, Spaltprodukte etc.

Berücksichtigt wurden radiolytische und thermische Reaktionen mit dem Coregraphit und Reaktionen der Verunreinigungsbestandteile untereinander. An- bzw. Abreicherungsvorgänge durch Metall-Gas-Wechselreaktionen im Kreislauf können in einem späteren Ausbau des Modells nach Auswertung von Versuchsergebnissen mit einbezogen werden.

Die Berechnung der sich einstellenden Partialdrucke erfolgte unter der Annahme des Gleichgewichtszustandes und stationärer Betriebsbedingungen; kurzzeitige Betriebsschwankungen und Störfälle sind nicht mit berücksichtigt.

Eine weitere Vereinfachung bei dem zugrunde gelegten Modell besteht darin, daß zur Berechnung der Gleichgewichtskonzentrationen ein System angenommen wird, bei dem alle Verunreinigungsquellen von außerhalb des Cores kommen. Das ist jedoch z.B. für den Anfahrvorgang, wo vermehrt Gase von Core-Komponenten desorbieren, nicht zutreffend.

3. Erwartete Gleichgewichtskonzentrationen im Normalbetrieb

Die Quellen und Senken der betrachteten Verunreinigungen im Primärkreis und deren Wechselwirkungen untereinander sind in den Abbildungen 1 und 2 als Gesamtübersicht dargestellt.

Im folgenden werden die Reaktionen und die sich einstellenden Gehalte für die einzelnen Bestandteile der Heliumatmosphäre beschrieben.

3.1 Stickstoff (N_2)

Als Stickstoffquellen kommen in Betracht:

- Lufteintrag und Einbringung von adsorbiertem Stickstoff bei der Ein- und Ausschleusung von Brennelementen
- Diffusionsprozesse
- Leckagen aus dem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Tieftemperaturteil der Gasreinigungsanlage
- NH_3 -Einspeisung beim Einfahren der Stäbe in den Kugelhaufen bei der Verwendung von Hubstäben (Alternative zum Referenzfall Drehstab).

Infolge dieser Quellen wird im Normalbetrieb nach Rückschlüssen aus den bei den Hochtemperaturreaktoren Dragon und Peach Bottom ermittelten Eindringraten eine ständige Stickstoffleckage von ca. $2 \mu\text{bar} \cdot \text{h}^{-1}$ erwartet. Die am AVR auftretenden wesentlich höheren Eindringraten werden für Stickstoff als nicht repräsentativ angesehen.

Stickstoff wird im Tieftemperaturteil der Gasreinigungsanlage entfernt, für den eine Zeitkonstante von $0,06 \cdot \text{h}^{-1}$ vorgesehen ist, so daß sich ein Gleichgewichtspartialdruck von ca. $30 \mu\text{bar}$ einstellen sollte.

Falls Hubstäbe zum Einsatz kommen, wird bei jedem Voll-einfahren dieser Stäbe in den Kugelhaufen zur Herabsetzung der Reibwerte im Helium eine NH_3 -Einspeisung vorgenommen. Die gesamte benötigte Menge wird zu Beginn jedes Abschaltvorganges als einmalige Dosierung

zugegeben und muß unter Anwendung der für THTR vorgegebenen Werte so groß sein, daß für die gesamte Dauer des Einfahrvorganges ein Gleichgewichtspartialdruck von ca. 1.000 μbar NH_3 im Kühlgas aufrecht erhalten wird.

NH_3 zersetzt sich infolge Radiolyse und durch thermische Dissoziation in relativ kurzer Zeit zu $\text{N}_2 + \text{H}_2$. Da bisher noch wenig über die Zerfalls- und über Adsorptionsvorgänge bekannt ist, werden zur Ermittlung des Konzentrationsverlaufes von NH_3 und N_2 zwei unterschiedliche Randbedingungen angesetzt.

- A. Es erfolgt kein Zerfall des NH_3 , der Abbau findet ausschließlich über die Gasreinigungsanlage mit einem Reinigungsfaktor von $\alpha = 0,06 \cdot \text{h}^{-1}$ statt. Das NH_3 im Kreislauf ist dann nach ca. 5 Tagen vollständig abgebaut, der N_2 -Pegel bleibt unverändert.

Anmerkung:

Die Annahme, daß NH_3 sich nicht zersetzt, ist unrealistisch und wurde lediglich als oberer Grenzwert zur Abschätzung einer maximal denkbaren NH_3 -Belastung mit in Betracht gezogen.

- B. NH_3 zerfällt mit einer Halbwertszeit in der Größenordnung einiger Minuten in N_2 und H_2 . NH_3 und N_2 werden gleichzeitig über die Gasreinigungsanlage mit einem Zeitfaktor von $\alpha = 0,06 \cdot \text{h}^{-1}$ abgebaut. In dem Fall liegt ca. 2 Stunden nach Ende des Einspeisevorganges praktisch kein NH_3 mehr vor, der N_2 -Partialdruck ist auf ca. 800 μbar angestiegen und nach ca. 2 Tagen wieder auf den Gleichgewichtswert von 30 μbar abgebaut.

Aus Sicht der Werkstoffe ist der, wenn auch nur kurzzeitig vorliegende, hohe NH_3 -Gehalt wesentlich problematischer als ein erhöhter N_2 -Gleichgewichtspartialdruck, da sich beim Zerfall des NH_3 zunächst atomarer Stickstoff bildet, der sehr leicht eine Aufnitrierung der Metalle verursachen kann.

Speziell bei den im PNP-Primärkreis anliegenden hohen Temperaturen der wärmetauschenden Komponenten muß daher geprüft werden, ob eine NH_3 -Einspeisung zu werkstofftechnischen Problemen führt.

3.2 Wasserstoff (H_2)

Nach derzeitigem Kenntnisstand und mit dem gegenwärtigen Reaktorkonzept stellt sich infolge der Permeation aus dem Prozeß- bzw. Zwischenkreislauf als wesentliche Wasserstoffquelle der Wasserstoffpartialdruck im Primärkreislauf in einem Bereich von $200 \pm 100 \mu\text{bar}$ ein.

Aus den bisher für eine 3000 MW-Anlage durchgeführten Berechnungen sind darüber hinaus für den Permeationspfad Grenzwerte ableitbar bis zu

- ca. $1000 \mu\text{bar}$ als oberer Erwartungswert, wenn bei An- und Abfahrvorgängen, Temperaturschwankungen etc. die sekundärseitige Oxidschicht auf den wärmetauschenden Komponenten geschädigt ist
 - ca. $15 \mu\text{bar}$ als unterer Grenzwert infolge zusätzlicher sekundärseitiger permeationshemmender Maßnahmen zur Reduktion des Tritiumgehaltes.
- Im Falle solch niedriger H_2 -Permeationsraten sind jedoch andere Effekte für den H_2 -Gehalt im Primärkreis bestimmend.

Eine Eingrenzung dieser unter bestimmten Bedingungen möglichen Schwankungsbreite setzt eine Konzeptentscheidung über Art und Höhe einer Dotierung im Zwischenkreislauf voraus, die bisher aus werkstofftechnischen Erwägungen noch nicht getroffen wurde.

3.3 Methan, CH₄

Wenn man die Möglichkeit kleinerer Störfälle wie Öleinbrüche etc. nicht in Betracht zieht, wird Methan gebildet durch eine radiolytische Reaktion von Wasserstoff mit dem Coregraphit. Auswertungen von HTR-Betriebsdaten zeigten gewisse Gesetzmäßigkeiten im Verhältnis vom H₂/CH₄-Gehalt /6/ /7/.

- Bis zu einem bestimmten H₂-Konzentrationsbereich steigt der CH₄-Gehalt mit der H₂-Konzentration.
- Von einer H₂-Grenzkonzentration an ist für den CH₄-Gehalt eine Sättigung erreicht.
- Dieses Sättigungsverhältnis ist unabhängig von der jeweiligen Leistungsdichte, wird jedoch sehr stark von der Reaktortemperatur bestimmt, da der CH₄-Anteil mit steigender Temperatur durch thermischen Zerfall abnimmt.

Entsprechend der angenommenen Bandbreite des H₂-Partialdruckes wird im Normalbetrieb für PNP bei 950 °C demnach ein CH₄-Gehalt von $2 \pm 1,2 \mu\text{bar}$ erwartet.

3.4 Wasser (H_2O)

Als Ursache für die Wasserverunreinigungen kommt eine große Anzahl von Quellen in Betracht, die im einzelnen noch nicht genauer bekannt sind. Die wesentlichen werden sein:

- Eintrag durch frische Brennelemente (am Graphit adsorbiertes Wasser)
- Bildung im Core durch Reaktion von Wasserstoff mit dem an Graphit adsorbierten Sauerstoff nach einem wahrscheinlich radiolytischen Reaktionsmechanismus. Die für PNP angenommenen Werte wurden durch lineare Extrapolation von Daten aus Dragon-Einspeiseexperimenten gewonnen.
- Restfeuchte am Ausgang der Gasreinigungsanlage. Diese ist bei PNP wegen des hohen Durchsatzes der ersten Reinigungsstufe und des vorgesehenen Reaktionsmechanismus der Oxidation von Wasserstoff und der anschließenden Entfernung des gebildeten Wassers im Molekularsieb nicht beliebig tief absenkbar.
- Desorptionsprozesse
- Leckagen infolge Undichtigkeit des Dampferzeugers und des Röhrenspaltofens.

Es ist derzeit nicht möglich, den Beitrag der Einzelmechanismen quantitativ genau zu erfassen wegen der bestehenden Unsicherheiten hinsichtlich

- der Menge des an den Brennelementen und am Reflektorgraphit adsorbierten Wassers,

- des Anteils an adsorbiertem Wasser, das als Wasserdampf in den Kreislauf freigesetzt wird bzw. der Menge, die chemisch als H_2+CO desorbiert,
- des Wirkungsgrades der Gasreinigungsanlage.

Die Normalleckage infolge fertigungsbedingter Undichtigkeit des Dampferzeugers oder Röhrenspaltovens ist voraussichtlich vernachlässigbar gering.

In Abbildung 1 sind Schätzwerte (Erwartungswerte) für die Wassereintragraten angegeben.

Der in den Primärkreislauf gelangte Wasserdampf wird im wesentlichen durch Reaktionen des Wassers mit dem Coregraphit und über die Gasreinigungsanlage entfernt. Dominiert ist dabei die Core-Korrosionsrate R_C , die ein Maß dafür darstellt, wieviel des eingedrungenen Wassers sich in einer bestimmten Zeiteinheit mit dem Coregraphit umsetzt.

Die Corekorrosionsrate oder chemische Reaktivität wird üblicherweise definiert als

$$R_C = \frac{\mu\text{bar } H_2O \text{ reagierend}}{\mu\text{bar } H_2O \text{ vorhanden}} \text{ [h}^{-1}\text{]}$$

Dieser R_C -Wert ist eine für einen bestimmten Reaktor charakteristische Konstante, deren Einflußgrößen derzeit quantitativ nicht genau vorherbestimmbar sind. Da der PNP-Reaktor jedoch in einigen wesentlichen Auslegungsdaten dem THTR entspricht, sollte mit hinreichender Genauigkeit der THTR-Wert für die chemische Reaktivität - durch Versuche an Brennelement- und Reflektorgaphitproben und theoretische Betrachtungen

zur Übertragbarkeit der empirischen Daten auf Reaktorbedingungen gewonnen - umgerechnet auf ein Heliuminventar von 6800 kg und auf eine Gastemperatur von 950 °C bzw. 1.000 °C verwendbar sein. Die Umrechnung /8/ ergibt für PNP einen Wert für R_c von ca. $6 \cdot h^{-1}$ für 950 °C, bzw. $9 - 11 \cdot h^{-1}$ für 1.000 °C.

Die Gasreinigungsanlage als weitere Senke für H_2O hat mit einer Zeitkonstanten von $0,3 \cdot h^{-1}$ gegenüber der Reaktionsrate mit dem Graphit einen sehr geringen Einfluß.

In Abbildung 1 sind Wasserdampf-Konzentrationen bei Annahme eines R_c -Wertes von $6 \cdot h^{-1}$ angegeben. Diese unter Zugrundelegung der vorausgeschätzten H_2O -Leckagen errechneten Werte liegen deutlich unterhalb der bislang definierten Gleichgewichtsgehalte. Die Möglichkeit hier nicht berücksichtigter Quellen (kleinere Lecks, Desorptionvorgänge etc.) kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, wie auch Betriebserfahrungen anderer Hochtemperaturreaktoren zeigen. Eine exakte Angabe der gemessenen Partialdrücke im Normalbetrieb ist jedoch wegen der Grenzwerte der derzeit zur Verfügung stehenden Meßtechnik zur Feuchtedetektion schwierig. Daher wird der nach bisherigen Erfahrungen angesetzte Gehalt von 1,5 µbar als oberer Erwartungswert mit in Betracht gezogen. Ein höherer Pegel könnte auch gegebenenfalls durch Wasserzudosotierung eingestellt werden, falls es sich zur Aufrechterhaltung einer oxidierenden Atmosphäre für die metallischen Werkstoffe als notwendig erweisen sollte.

Durch eine solche Dotierung nimmt man jedoch einen erhöhten Graphitabbbrand in Kauf. Die erforderlichen Gesamtwerte von zusätzlichen Einspeiseraten - bzw. die

Höhe bisher nicht berücksichtigter Leckagen - zur Einstellung eines Wasser-Partialdruckes von $1,5 \mu\text{bar}$ sowie die dadurch verursachten zusätzlichen Graphitabbrände sind in Tab. 5 für verschiedene R_C -Werte angegeben. Über die Zulässigkeit der ermittelten Raten sind Aussagen erst dann möglich, wenn bekannt ist, wo der Abbrand hauptsächlich erfolgt (an den Brennelementen oder am Reflektorgraphit). Hierbei sind die für Störfälle angesetzten Korrosionsraten mit zu beachten.

3.5 Kohlenmonoxid (CO)

Für die Kohlenmonoxid-Bildung sind im wesentlichen drei Mechanismen bestimmend:

- Reaktion des infolge Luftleckagen eingedrungenen Sauerstoffs mit dem Coregraphit. Der Erwartungswert von ca. $2 \mu\text{bar/h}$ wird aufgrund fehlender Kenntnis der für PNP relevanten Eindringraten aus den Erfahrungswerten anderer Reaktoren abgeleitet.
- Chemische Desorption des über die Brennelemente eingeschleusten Wassers- angenommene Schwankungsbreite $0,2$ bis $1,6 \mu\text{bar/h}$.
- Reaktion des im Kreislauf vorhandenen Wassers mit dem Coregraphit, bestimmt durch den Wasserpartialdruck und die Größe der Core-Korrosionsrate R_C .

Kohlenmonoxid wird in der ersten Stufe der Gasreinigungsanlage mit einem Zeitfaktor von $0,3 \cdot \text{h}^{-1}$ durch katalytische Verbrennung und anschließende Adsorption entfernt.

Berechnungen unter Variation der verschiedenen Einflußmechanismen zeigen einen möglichen Partialdruckbereich von 10 - 70 μ bar.

3.6 Kohlendioxid (CO_2)

Die CO_2 -Konzentration steht mit CO in einem von der Reaktortemperatur abhängigen Gleichgewicht und stellt sich entsprechend dem CO-Gehalt nach repräsentativen Messungen am AVR in einem Verhältnis von $\text{CO}/\text{CO}_2 \approx 190 : 1$ bei 950 °C ein und ist damit vernachlässigbar gering.

4 Insgesamt mögliche Toleranzbereiche

Rein formal läßt sich durch Zusammenfassung der erwarteten Bandbreiten der einzelnen Verunreinigungen eine Kühlgasatmosphäre entsprechend Tabelle 1 spezifizieren. Zur Beurteilung der Wirkung auf die Werkstoffe ist es jedoch sinnvoller, die einzelnen Toleranzbereiche jeweils für bestimmte Randbedingungen einzugrenzen und unter Berücksichtigung der Wechselwirkungen der Gasbestandteile untereinander (Abhängigkeit des CH_4 - vom H_2 -Gehalt, größere H_2O -Bildungsrate bei höherem H_2 -Pegel, Rückwirkungen auf die CO-Konzentration etc.) jeweils nur die Bandbreiten zu betrachten, die auch tatsächlich möglich sind.

Eine qualitative Übersicht - daher vereinfacht - darüber, welche Einwirkungen auf die metallischen Komponenten im Hochtemperaturbereich bei Gleichgewichtszusammensetzung der Heliumatmosphäre möglich sind, und

welche Verschiebungen durch eine Variation der unterschiedlichen an den Gleichgewichtsreaktionen beteiligten Parameter bewirkt werden, kann aus dem Diagramm Abbildung 3 entnommen werden.

Es zeigt sich, daß bei der angenommenen Zusammensetzung sowohl Oxidation/Entkohlung als auch Oxidation/Aufkohlung möglich ist. Eine Temperaturerhöhung verschiebt das Potential zum Bereich der Reduktion/Entkohlung hin. Bei größerem R_C -Wert ist eine Verlagerung zum Bereich Oxidation/Aufkohlung hin festzustellen.

Eine Bewertung hierzu ist nicht Gegenstand dieser Arbeit, sondern bedarf metallurgischer Untersuchungen.

Insbesondere ist bei einer detaillierten Untersuchung die Betrachtung folgender Teilgleichgewichte über der Oberfläche der jeweils vorliegenden Metallegierung wichtig:

- H_2O/H_2 charakteristisch für das Sauerstoffpotential. Die Einhaltung eines bestimmten Verhältnisses ist als wichtige Voraussetzung zum Stabilhalten protektiver Chromoxidschichten erforderlich.
- speziell im hohen Temperaturbereich $> 900\text{ }^{\circ}\text{C}$
 - CH_4/H_2O zu hoch \rightarrow Aufkohlung
 - CO/H_2O zu niedrig \rightarrow Entkohlung + Oxidation

- speziell im niedrigen Temperaturbereich $< 800\text{ }^{\circ}\text{C}$
 $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$ zu hoch \rightarrow Aufkohlung + Oxidation

Eine Festschreibung der Absolutwerte der kritischen Bereiche (zu niedrig, zu hoch) bedarf experimenteller Untersuchungen.

Voraussichtlich sind die nach derzeitigem Kenntnisstand ermittelten Daten sowohl mit den Anforderungen der metallischen Hochtemperaturkomponenten als auch mit den Forderungen limitierter Graphitkorrosion verträglich und scheinen insgesamt günstiger zu liegen als die Kühlgasatmosphäre, die 1977 für PNP-Materialuntersuchungen spezifiziert wurde.

Die Arbeit ist im Rahmen des Zusammenarbeitsvertrages zwischen

Bergbau-Forschung GmbH,
 GHT Gesellschaft für Hochtemperaturreaktor-Technik mbH,
 Hochtemperatur-Reaktorbau GmbH,
 Kernforschungsanlage Jülich GmbH und
 Rheinische Braunkohlenwerke AG

Über die Entwicklung von Verfahren zur Umwandlung fester fossiler Rohstoffe mit Wärme aus Hochtemperaturreaktoren unter Förderung durch den Bundesminister für Forschung und Technologie und das Land Nordrhein-Westfalen entstanden.

Für die aktive Mithilfe bei der Erstellung des Vortrages möchte ich vor allem Dr. Nieder meinen Dank aussprechen.

Tabelle 1: Kühlmittelzusammensetzung im Primärkreis

Die angegebenen Bandbreiten sind nicht isoliert voneinander zu betrachten;
funktionelle Abhängigkeit der einzelnen Verunreinigungen nach Tab. 2 und 3

Helium mit	Gleichgewichtspartialdruck in μbar	Anmerkungen
N_2	20 - 40	unabhängig von anderen Kühlmittelbestandteilen
H_2	100 - 300	im wesentlichen bestimmt durch Permeationsprozesse
CH_4	0,8 - 2,2	in definiertem, temperaturab- hängigem Verhältnis zum H_2 - Partialdruck
H_2O	0,3 - 1,5	Zusammenwirken mit H_2 und CO
CO	10 - 70	funktionelle Abhängigkeit vom H_2 - und H_2O -Pegel
CO_2	im Gleichgewicht	funktionelle Abhängigkeit von CO-Konzentration

Tabelle 2

Gleichgewichtspartialdrucke für H_2 , H_2O , CO und CH_4 unter Variation des Wertes R_C (Die Reaktionsmechanismen und die Bedeutung der verwendeten Bereiche A, B und C sind aus Abb. 1 zu ersehen.)

R_C h^{-1}	950 °C						1000 °C					
	4		6		9		11		11		11	
P_{H_2} $\bar{\mu}bar$	100	200	300	100	200	300	100	200	300	100	200	300
P_{H_2O} $\bar{\mu}bar$	0,2	0,3	0,4	0,13	0,20	0,28	0,09	0,14	0,19	0,07	0,12	0,16
	0,4	0,5	0,6	0,26	0,33	0,40	0,17	0,23	0,28	0,14	0,18	0,27
P_{CO} $\bar{\mu}bar$	10	11,4	12,7	10	11,3	13	10	11,5	15,4	9,8	11,7	13,2
	14,7	16	17,5	14,6	16	17,6	14,7	16,3	17,8	14,7	16,5	18
	12,4	13,8	15,2	15	16,3	17,7	14,8	16,6	18	14,9	16,3	19,6
P_{CH_4} $\bar{\mu}bar$	1	2	3	1	2	3	0,6-1	1,3-2	2-3	0,6	1,3	2

Tabelle 3

Gleichgewichtspartialdrucke für H_2 , H_2O , CO , CH_4 unter Variation zusätzlicher H_2O -Eindringraten und der Werte für die chemische Reaktivität R_C (Die Reaktionsmechanismen und die Bedeutung der verwendeten Bereiche A, B und C sind aus Abb. 2 zu ersehen.)

$R_C \text{ [}^{-1}\text{h}^{-1}\text{]}$	950 °C			1000 °C		
	4			6		
$P_{H_2} \text{ [}\bar{\mu}\text{bar]}$	100	200	300	100	200	300
$P_{H_2O} \text{ [}\bar{\mu}\text{bar]}$	1,5			1,5		
$P_{CO} \text{ [}\bar{\mu}\text{bar]}$	A	27	37,3		52	63
	B	32	42		57	67
	C	30	39,7		55	65
$P_{CH_4} \text{ [}\bar{\mu}\text{bar]}$	1	2	3	1	2	3
				0,6-1	1,3-2	2-3
				0,6	1,3	2

Tabelle 4

Graphitabbbrand infolge Wassereintrag im Normalbetrieb
(Die H_2O -Eindringmechanismen und die Bedeutung der
verwendeten Bereiche A, B und C sind aus Abb. 1 zu
ersehen.)

P_{H_2} [μbar]		100	200	300
m_{H_2O} A,B		1	1,7	2,4
[gh^{-1}] C		2	2,7	3,4
w_{H_2O} A,B		0,8	1,3	1,8
[$\mu\text{bar} \cdot \text{h}^{-1}$] C		1,6	2,1	2,6
Ø Gesamtgraphit- abbbrand [kg] (BE+Reflektor- graphit) für 32 Voll- lastjahre	A,B	180	310	440
	C	360	500	620

Zusätzlich zu berücksichtigen sind ca. 500 kg
Graphitabbbrand infolge Reaktion des Graphites mit
Sauerstoff und Wasserstoff.

Tabelle 5

Zusätzlicher Graphitabbrand (in Addition zu den Werten nach Tab. 4)
bei Einstellung eines Gleichgewichtspartialdruckes von $P_{H_2O} = 1,5 \text{ } \mu\text{bar}$

$R_C \text{ } \angle^{-1} \text{ } \angle^{-1} \text{ } \angle^{-1}$	4			6			9			11		
	100	200	300	100	200	300	100	200	300	100	200	300
$P_{H_2} \text{ } \angle^{-1} \text{ } \angle^{-1} \text{ } \angle^{-1}$												
$m_{H_2O} \text{ } \angle^{-1} \text{ } \angle^{-1} \text{ } \angle^{-1}$	A,B	7,4	6,7	6	11,3	10,7	10	17,3	16,6	16	20,5	20
	C	6,3	5,7	5	10,3	9,6	9	16,2	15,6	15	19,5	18,8
$m_{H_2O} \text{ } \angle^{-1} \text{ } \angle^{-1} \text{ } \angle^{-1}$	A,B	5,6	5,2	4,7	8,7	8,2	7,7	13,2	12,7	12,2	16,2	15,2
	C	4,8	4,4	4	7,9	7,4	6,9	12,4	11,9	11,4	15,4	14,4
zusätzl. Graphit- abbrand $\angle^{-1} \text{ } \angle^{-1} \text{ } \angle^{-1}$ (32 Voll- lastjahre)	A,B	1.350	1.230	1.100	2.070	1.960	1.830	3.160	3.040	2.930	3.840	3.750
	C	1.150	1.050	920	1.880	1.760	1.650	2.960	2.850	2.750	3.660	3.570
Ø Gesamtgraphit- abbrand (32 Voll- lastjahre)	2 t			2,8 t			4 t			4,5 t		

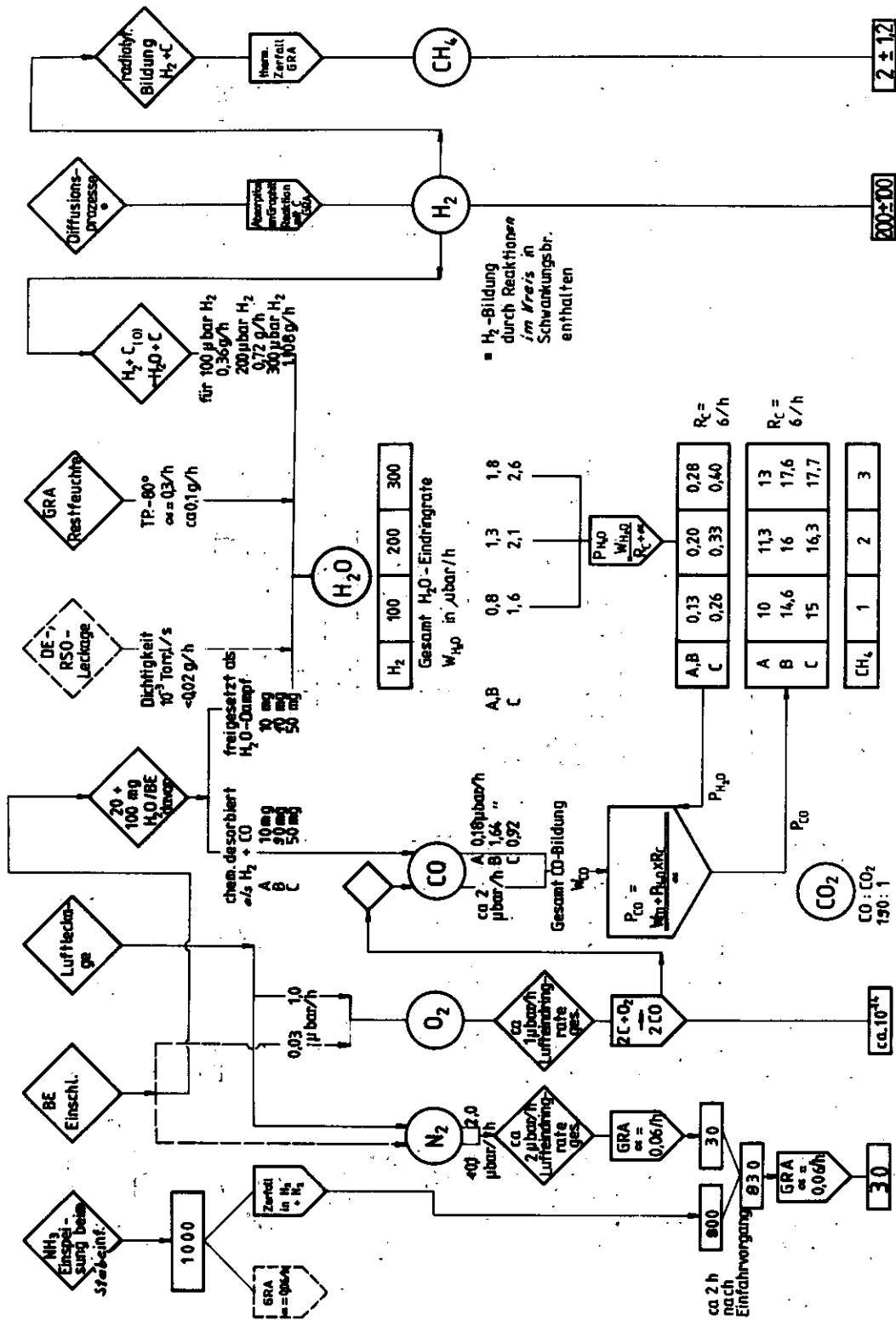
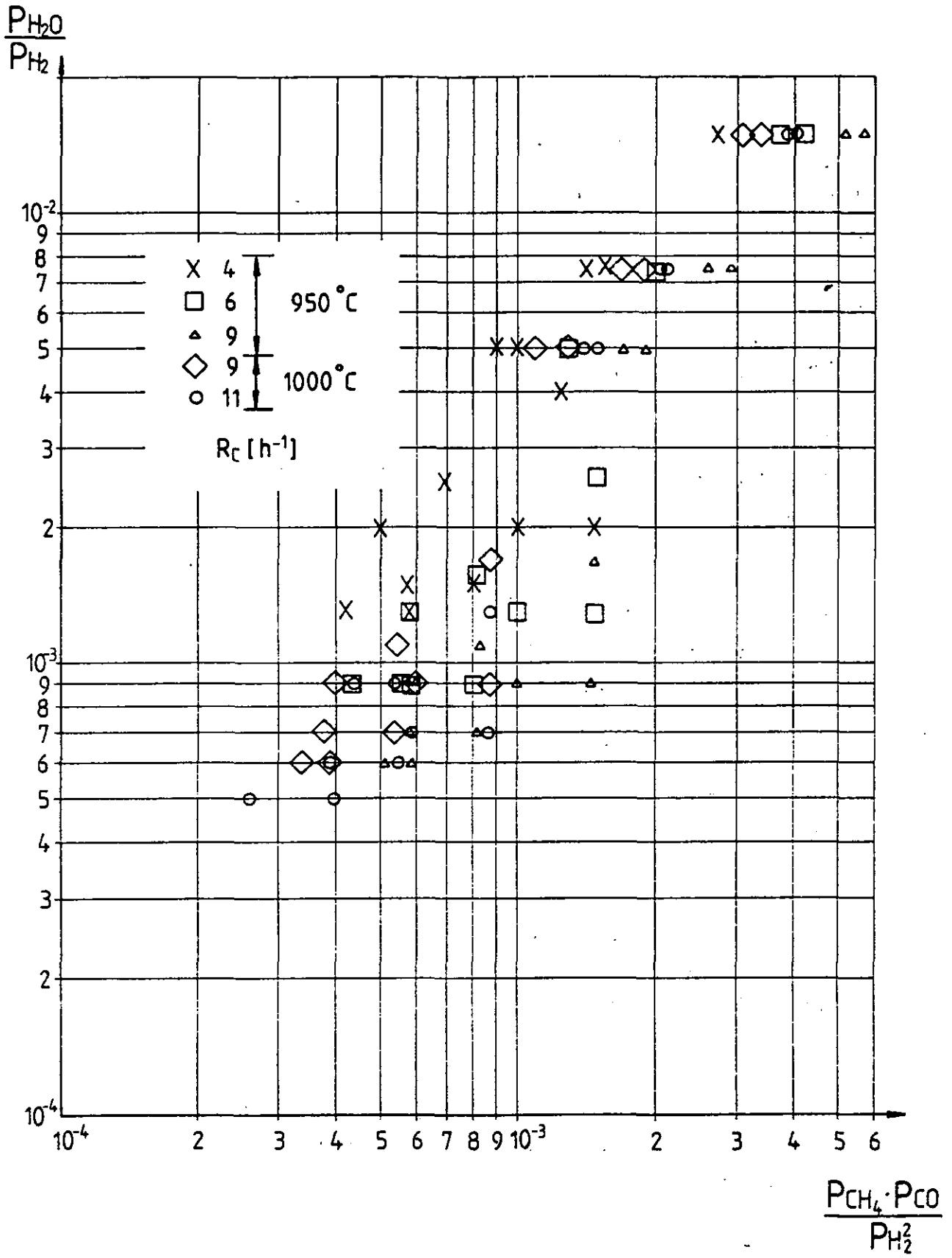


Abbildung 1

Eindring- und Bildungspfade der Verunreinigungs-komponenten im Primärkreislauf, deren gegenseitige Wechselwirkung und die sich einstellenden Gehalte unter den bei PNP gültigen Randbedingungen.



PNP

ABB. 3

POTENTIALBEREICHE HINSICHTLICH WERKSTOFFEINWIRKUNG

Referenzen

- /1/ Pfeifer
Standard-Testhelium für PNP-Materialuntersuchungen
IRW-TN-78/77

- /2/ Reif
Besprechung zur PNP-Standardatmosphäre am 15.01.80
GHT-Protokoll 78.01628.0

- /3/ Reif
Besprechung zur PNP-Standardatmosphäre am 02.06.80
GHT-Protokoll 78.01687.0

- /4/ Reif
Überprüfung der PNP-Standardatmosphäre
Besprechung am 20.08.1980
GHT-Protokoll 78.02135.7

- /5/ Dr. Nieder
Grundzüge der HTR-Chemie
IA-Notiz 55.3918.0

- /6/ Dr. Nieder
Methan-Konzentration am Dragon-, Peach-Bottom
und AVR-Reaktor
IA-Notiz 55.03719.8

- /7/ Dr. Nieder
Prediction on an HTR Coolant Composition after
Operational Experience with Experimental Reactors
IA-Notiz 55.4329.7

- /8/ Dr. Nieder
Chemische Reaktivität verschiedener Hochtemperatur-
Reaktoren
IA-Notiz 55.4408.5

Das Verhalten von Spaltprodukten in Brennelementen aus dem AVR-Core

Hilgedieck, Wahl
Arbeitsgemeinschaft Versuchsreaktor GmbH Jülich

Einleitung

Eine wesentliche Aufgabe des AVR-Versuchskernkraftwerks stellt die betriebliche Erprobung von HTR-Brennelementen dar. Zur Zeit befinden sich ca. 100.000 Brennelemente in seinem Core, die sehr unterschiedliche Eigenschaften bezüglich ihrer Schwermetallbeladung, ihrer Brennstoffbeschichtung und ihrer chemischen Brennstoffkernzusammensetzung haben (Tab. 1). Aus dieser Vielzahl von BE-Typen mit unterschiedlichsten Abbrandgraden ein und desselben BE-Typs ergeben sich in einem Volumenelement des Cores relativ große Abweichungen von der mittleren Brennelementleistung. Dadurch können benachbarte Brennelemente auch sehr große Unterschiede bezüglich ihres Freisetungsverhaltens zeigen.

Profilmessungen in der brennstofffreien Schale

Um festzustellen, ob ein BE während seiner Coreverweilzeit Spaltprodukte freisetzt und worauf dies zurückzuführen ist, werden an Drehproben der brennstofffreien Schale γ -spektrometrische Untersuchungen durchgeführt. An einem Beispiel aus der AVR-Betriebszeit zwischen Juni 1975 und Mai 1976 soll die Aussagefähigkeit dieser Messungen geschildert werden. Nach ca. eineinhalb Jahren Betrieb bei einer mittleren Kühlgasaustrittstemperatur von 950°C hatten sich keine Veränderungen in der Kühlgasaktivität ergeben. Dies gilt für die Freisetzung sowohl der festen als auch der gasförmigen Spaltprodukte. Im Juni 1975 wurde dann plötzlich ein Ansteigen der Edelgasaktivität beobachtet. Obwohl der Anstieg sich bis März 1976 insgesamt um den Faktor 3 - 4

fortsetzte, gab es deshalb keinen Anlaß zur Besorgnis, da die R/B-Werte stets noch allein aus der Urankontamination des Brennelementgraphits erklärt werden konnten. Parallel durchgeführte Messungen der staubgebundenen Aktivitätskonzentration im Kühlgas zeigten einen stetigen Anstieg (Abb. 1). In Abb. 1 ist der Aktivitätsanstieg im Primärkreis für Cs 137 dargestellt, und zwar mit der Annahme, daß eine vollständige Ablagerung des mit den Spaltprodukten beladenen Graphitstaubes beim einmaligen Kühlgasumlauf stattfindet. Der aus Abb. 1 innerhalb eines Jahres (75 bis 76) zu beobachtende erhebliche Anstieg (Faktor 20) konnte nur auf defekte coated particles zurückgeführt werden.

Die γ -spektrometrischen Untersuchungen an BE, die nach 1976 dem Core entnommen worden sind, zeigten, daß der Anstieg der Cäsium-Aktivität auf GLE-BE zurückgeführt werden mußte: Hier wurden hohe Cs 137-Konzentrationen in der BE-Schale gefunden. Diese Untersuchungsmethode hat sich als ein wichtiges Instrument der BE-Überwachung herauskristallisiert.

Ergebnisse:

Gepreßt Karbidische Brennelemente (GK)

Alle gepreßt karbidischen Brennelemente, die vor der Erhöhung der mittleren Gasaustrittstemperatur auf 850°C dem Core entnommen worden sind, weisen keinerlei Anzeichen für eine Freisetzung von Spaltprodukten auf. Untersuchungen von gepreßt karbidischen Brennelementen, die während oder nach dem 950°C-Betrieb aus dem Core ausgeschleust worden sind, wiesen plötzlich erhebliche Freisetzungen von Strontium und Europium auf, zeigten aber keine Cs-Freisetzung. Da die Diffusion von Cäsium im Matrixgraphit schneller abläuft als die Eu- bzw. Sr-Diffusion, konnte die Ursache für die Freisetzung nicht bei defekten coated particles gesucht werden, was durch metallographische Untersuchungen bestätigt

wurde. Laborexperimente haben gezeigt /1/, daß die PyC-Schicht weder für Strontium noch für Europium ein Hindernis darstellt, sondern die Rückhaltung im Brennstoff selbst die einzige Barriere ist. Für Cäsium ist auf Grund des niedrigen Diffusionskoeffizienten in der HTI-Biso-Beschichtung bis zu Temperaturen von 1300°C eine vollständige Rückhaltung gewährleistet /2/.

Mit Hilfe der γ -Spektrometrie läßt sich das Sr 90 nicht nachweisen. Da aber die in der Literatur angegebenen Diffusionsparameter für Sr und Eu nahezu identisch sind (Abb. 3), gelten im Fall einer Freisetzung von Eu die aus diesen Profilen gezogenen Schlußfolgerungen ebenfalls für die Sr-Isotope, natürlich unter Berücksichtigung des entsprechenden Aktivitätsinventars.

Die Ursache für die Sr- und Eu-Freisetzung der GK-Brennelemente ist aus Abb. 3 ersichtlich. Für verschiedene GK-Brennelemente (mit vergleichbarem hohen Abbrand von ca. 17 % fima) sind die Eu 154-Profile in Abhängigkeit von der mittleren Gasaustrittstemperatur dargestellt. Alle GK-Brennelemente, die Gasaustrittstemperaturen bis 825°C gesehen haben, zeigen keinerlei freigesetzte Aktivitäten. Nach der Erhöhung der mittleren Gasaustrittstemperatur auf 900°C bzw. 950°C ergeben sich jedoch deutliche Freisetzungen. Die angegebenen Temperaturen stellen einen Mittelwert für den Zeitraum von ca. drei Monaten vor der Entnahme aus dem Core dar. Offensichtlich ist die Stabilität der Sr- und Eu-Karbide im Brennstoff selbst nur mit Sicherheit bis zu einer mittleren Gasaustrittstemperatur von 825°C (und entsprechenden Brennelementzentraltemperaturen von ca. 900°C) gewährleistet, so daß bis zu diesen Temperaturen die Rückhaltung im karbidischen Brennstoffkern die einzige Barriere darstellt. Das obere Profil zeigt deutlich, bei höheren Temperaturen und wiederholten Core-durchläufen muß mit einer nahezu vollständigen Freisetzung des Europium und Strontium gerechnet werden. Diese freigesetzten Aktivitäten haben auf Grund des 950°C -Betriebs zu einer erheb-

lichen Kontamination des AVR-Primärkreises geführt.

GFB-1/2-Brennelemente

Die GFB-1-Brennelemente zeigen eine erhebliche Freisetzung von Cäsiumaktivitäten (Abb. 4). Die feed- als auch die breed-Partikel dieses Brennelementtyps besitzen eine LTI-Biso-Beschichtung (Tab. 1).

Tatsächlich bestätigen die in Laborexperimenten bestimmten Cäsiumdiffusionskoeffizienten in der PyC-Schicht /3/, daß eine LTI-Beschichtung nur eine geringe Barriere für Cäsium darstellt.

Parallel durchgeführte metallographische Untersuchungen haben zwar bei einem Teil der angeschliffenen Brutpartikel Schäden an der PyC-Schicht nachgewiesen; unter Berücksichtigung des Cäsiuminventars der Partikel läßt sich aber leicht errechnen, daß die in erheblicher Höhe freigesetzten Aktivitäten im wesentlichen aus den Abbrandpartikeln stammen müssen.

Eine ausgezeichnete Rückhaltung für Cäsium, im Gegensatz zu den GFB-1-Brennelementen, gewährleistet die LTI-Triso-Beschichtung der Abbrandpartikel in GFB-2-Brennelementen. Die zusätzlich aufgebraute SiC-Schicht ermöglicht eine vollständige Rückhaltung des Cäsiums auf Grund des sehr geringen Diffusionskoeffizienten innerhalb dieser Schicht. γ -spektrometrische Nachuntersuchungen wurden bisher bereits an GFB-2-Brennelementen bis zu einem Abbrand von 7 % fima durchgeführt.

Übersicht zum Rückhaltevermögen und Freisetungsverhalten der eingesetzten Brennelementtypen

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse γ -spektrometrischer Nachuntersuchungen an den verschiedenen Brennelementtypen gibt Tab.2.

- Gepreßt karbidische Brennelemente setzen oberhalb von mittleren Gasaustrittstemperaturen von 900°C zum Teil erhebliche Sr- und

Eu-Aktivitäten auf Grund von Diffusion durch intakte PyC-Schichten frei.

- Die Cäsiumfreisetzung bei GLE-1-Brennelementen ist auf defekte coated particles zurückzuführen, wie die metallographischen Nachuntersuchungen ergeben haben. Die Ursache für diese Partikelschäden ist die zu hohe Dichte der Pufferschicht.
- Die an einer Vielzahl von gepreßt oxidischen (GO) Brennelementen durchgeführten Untersuchungen haben bisher nur bei zwei Brennelementen eine jeweils geringfügige Freisetzung gezeigt. Inwieweit diese Freisetzung unter Umständen auf eine Partikelschädigung durch die schnelle Neutronenfluenz /4/ zurückgeführt werden kann, wird sich vermutlich erst durch weitere Nachuntersuchungen von hochabgebrannten GO-Brennelementen klären lassen.
- Die GFB-1-Brennelemente weisen eine erhebliche Freisetzung von Cäsium aus intakten feed-Partikeln auf. Die Metallographie hat Schäden an den Brutpartikeln nachgewiesen.
- Die Brennelemente des Typs THTR-1, THTR-2 sowie GFB-2 haben bisher ausgezeichnete Rückhaltefähigkeit für alle Spaltprodukte gezeigt.
- Von den Brennelementen des Typs GFB-3 bis GFB-5 liegen noch keine γ -spektrometrischen Nachuntersuchungen vor. Diese Testchargen befinden sich erst im Beginn der Erprobungsphase.

Literaturverzeichnis

- /1/ W. Amian, M. Helmbold, D. Stöver, K. Wolke, R. Hecker
Jül-1580 (1979)
- /2/ P. E. Brown, R. L. Faircloth
Journal of Nuclear Materials 59, 29 (1976)
- /3/ W. Amian, P. Biedermann, R. Hecker, R. Herzing, A. Max,
Th. Overhoff, M. Rückert, D. Stöver
Jül-1421 (1977)
- /4/ HBK-Projektbericht 1980
KFA-HBK-IB-1/81

Bezeichn.	Nachfüll- charge	zugegeb. Stück- zahl	Brennstoff Beschichtung	Matrix	Schwermetall		
					U-235 g	Th g	Anreich. %
U	Erstcore	30.155	(U/Th)C ₂ , HTI-Biso	Elektro- gr.	1	4,9	93
T	1	7.504	"	"	1	5	93
GK	3,4,5	50.840	"	A3-Stand.	1	5	93
GO-1	5,6,7 12,14	60.871	(U/Th)O ₂ , HTI-Biso	A3-Stand. A3-27 (ab 14)	1	5	93
GLE-1	6	2.400	UO ₂ , LTI-Biso	A3-Stand.	1,4	-	7
GLE-2	6	(2.600)	UO ₂ , LTI-Triso	"	1,4	-	7
GFB-1	8	1.440	UO ₂ , LTI-Biso ThO ₂ , LTI-Biso	A3-Stand.	1 -	- 10	93
GFB-2	8	1.610	UO ₂ , LTI-Triso ThO ₂ , LTI-Biso	"	1 -	- 10	93
GO(THTR)-1	9	5.145	(U/Th)O ₂ , HTI-Biso	A3-Stand.	0,96	10,2	93
GO(THTR)-2	10,11	15.020	(U/Th)O ₂ , HTI-Biso	"	0,96	10,2	93
GFB-3	13/1	6.067	UC ₂ , LTI-Triso ThO ₂ , LTI-Biso	A3-27	1 -	- 5	93
GFB-4	13/2	5.860	UC ₂ , LTI-Triso ThO ₂ dot, LTI-Biso	"	1 -	- 5	93
GFB-5	13/3	5.363	UCO, LTI-Triso ThO ₂ , LTI-Triso	"	1 -	- 5	93
GO-2	15	ca6.000	(U/Th)O ₂ , LTI-Triso	A3-27	1	5	93
GO-3	18	ca12.000	(U/Th)O ₂ , HTI-Biso	A3-27	1	5	93
GLE-3	19	12.000	UO ₂ , LTI-Triso	A3-27	1	-	10

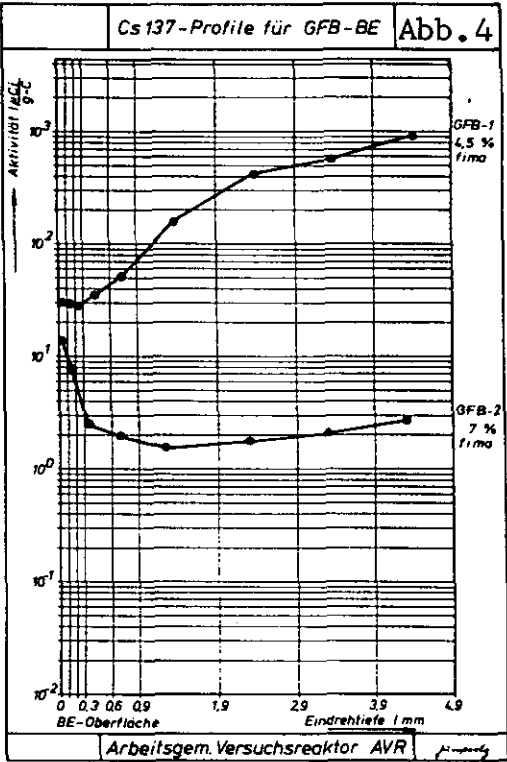
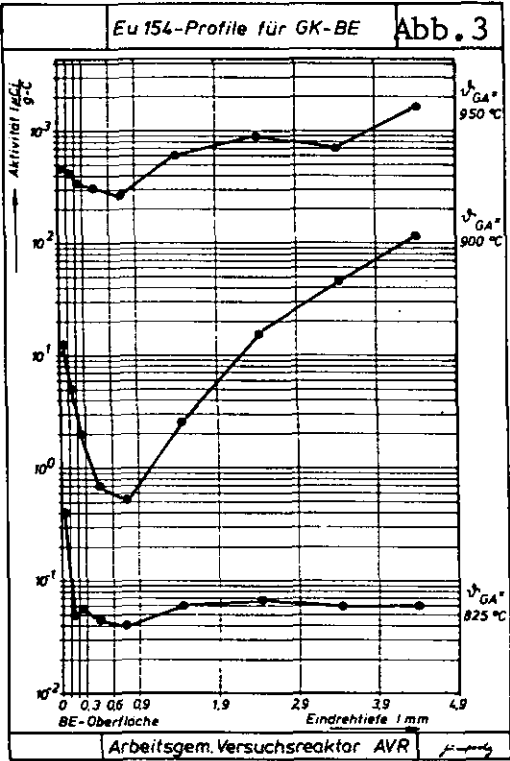
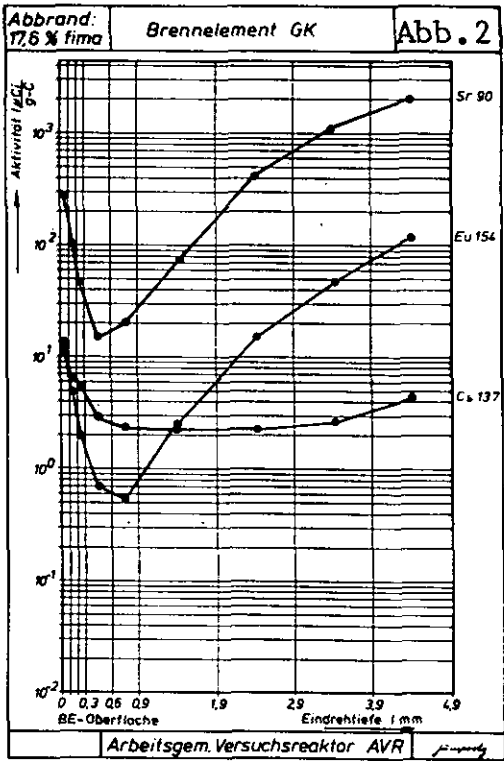
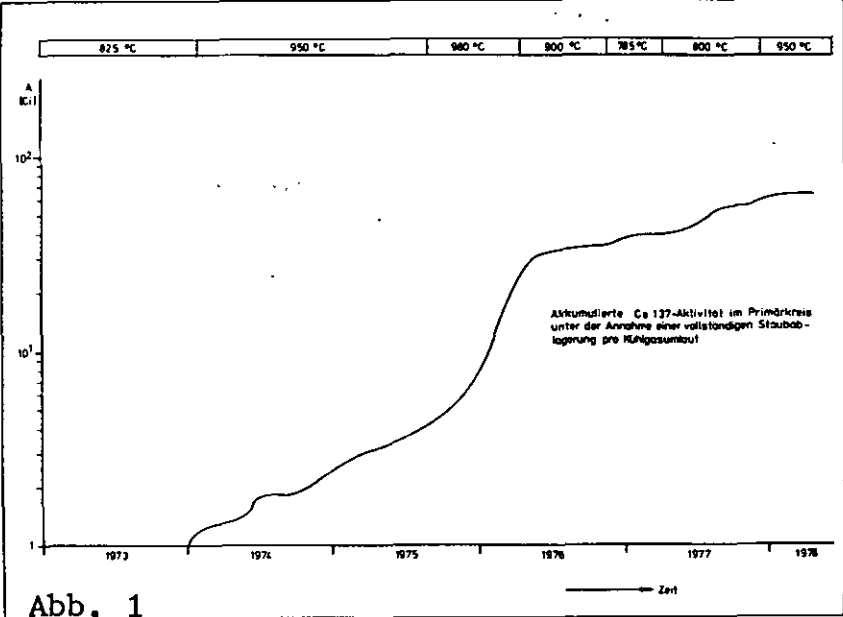
Tab. 1 Beschreibung der Brennelemente

Tab. 2 Rückhaltevermögen bzw. Freisetzungsverhalten unterschiedlicher Brennelementtypen

BE-Typ	Rückhaltevermögen bzw. Freisetzungsverhalten	Spaltprodukt(e) freigesetzt
GK	+ ($\alpha_{GA} < 800^{\circ}\text{C}$ - ($\alpha_{GA} > 900^{\circ}\text{C}$)	Eu, Sr
GLE-1	- (Schäden an feed-Partikeln)	Cs
GO-1	+	
GO(THTR)-1	+	
GO(THTR)-2	+	
GFB-1	- (Freisetzung aus intakten feed-Partikeln; Schäden an breed-Partikeln)	Cs
GFB-2	+	
GFB-3	+	
GFB-4	noch keine γ -spektrometrischen Untersuchungen durchgeführt	
GFB-5	+	

+ gute Rückhaltefähigkeit für alle Spaltprodukte

- Freisetzung von Spaltprodukten



Verhalten der Spalt- und Aktivierungsprodukte im Kreislauf

J. Malinowski, KFA-IRB

J. Wahl, R. Nieder, AVR

Einleitung

Die Freisetzung sowie das Transport- und Ablagerungsverhalten von radioaktiven Spalt- und Aktivierungsprodukten bestimmt die Möglichkeit der Inspektion und Wartung einzelner Komponenten des Primärkreises und die Sicherheit des Reaktors im Normalbetrieb und bei Störfällen. Aus diesem Grunde wird die Freisetzung der Spalt- und Aktivierungsprodukte sowohl in Loops als auch unter Reaktorbetriebsbedingungen untersucht.

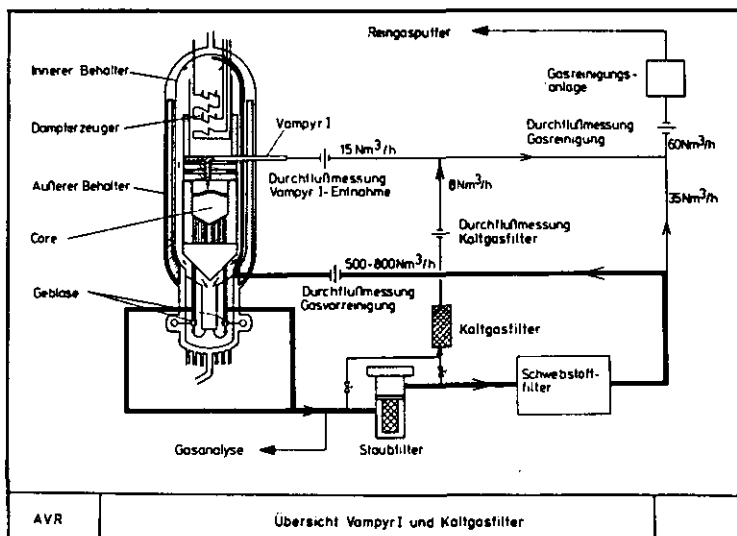
Obwohl in heliumgekühlten Hochtemperaturreaktoren und beispielsweise in Leichtwasserreaktoren im Prinzip die gleichen Spalt- und Aktivierungsprodukte auftreten, treten bei der Freisetzung und dem Verhalten charakteristische Unterschiede auf. Die Hochtemperaturreaktoren haben durch die Verwendung von Graphit anstelle von Metall als Brennstoffumhüllung ein neues Brennelementkonzept. Ein weiterer signifikanter Unterschied ist die feine Verteilung des Brennstoffs in den sogenannten "Coated Particles", die ein sehr gutes Rückhaltevermögen für Spaltprodukte, insbesondere auch Edelgase, zeigen.

Im folgenden soll im wesentlichen über Freisetzung und Transport der Spaltprodukte an einem HTR mit kugelförmigen Brennelementen berichtet werden. Das Ablagerungsverhalten (Plate-out) soll wegen der Kürze der Zeit hier nicht behandelt werden.

Messungen am AVR

Nachdem in zahlreichen Bestrahlungstests, zunächst vor allem am Dragon-Reaktor in Großbritannien und in Oak Ridge in USA, später auch an zahlreichen anderen Stellen, z. B. im Pégase-Loop in Cadarache (Ref. /1/) und in der KFA-Jülich die Freisetzung von Spaltprodukten aus einzelnen Coated Particles oder Brennelementen untersucht worden war, wurde am AVR-Reaktor von 1967 bis heute das Verhalten von etwa 200.000 kugelförmigen Brennelementen verschiedenen Typs erprobt. Es wurden dabei Brennelementoberflächentemperaturen von ca. 1100 °C erreicht. Die maximalen Temperaturen der Coated Particles betragen dabei ca. 1250 °C.

Es wurden sowohl die edelgasförmigen als auch die festen Spaltprodukte an verschiedenen Stellen des Primärkreislaufs gemessen. Die Abb. 1 zeigt einen Schnitt durch den Reaktor mit den verschiedenen Probenahmestellen.



Edelgase

Von den Edelgasen ist bekannt, daß sie von der hochdichten Pyrokohlenstoffschicht der Coated Particles nahezu vollständig zurückgehalten werden, falls die Partikel intakt sind. Die Edelgase im Kühlgas stammen von der Urankontamination, die während der Herstellung der Brennelemente außerhalb der Brennstoffteilchen verbleibt. Die Urankontamination liegt bei allen Brennelementen in der Größenordnung 10^{-4} bis 10^{-5} und gehört zu den wichtigsten Spezifikationsgrößen für die Brennelementherstellung.

Die Edelgasaktivität wird auf zweifache Weise gemessen. An der Meßstelle "Gasanalyse" wird die Gesamt-Aktivität mit einem β -Szintillationszähler im Durchfluß kontinuierlich gemessen. Diese Messung ist zwar unspezifisch, ist jedoch, da sie mit geringem Aufwand verbunden ist, für den Reaktorbetrieb und auch zur Kontrolle der γ -Messung sehr nützlich. Die spezifischen Aktivitäten werden durch γ -Spektroskopie hinter der Meßstelle "Vampyr I" ebenfalls on-line gemessen. Bei normalem Reaktorbetrieb werden gewöhnlich zwei bis drei Messungen pro Woche durchgeführt. Wegen der Verzögerungszeit von nur wenigen Sekunden vom Core können auch sehr kurzlebige Edelgasisotope, z. B. Kr 91, gemessen werden. Zur Bestimmung des langlebigen Kr 85, welches nur in einer sehr geringen Konzentration im Kühlgas vorliegt, ist eine Anreicherung erforderlich. Dazu werden ca. 50 l Kühlgas in einem kleinen mit Aktivkohle gefüllten Stahlzylinder mit einem Volumen von 25 cm^3 bei Flüssigstickstoff-Temperatur gesammelt. Die Probe wird nach einer Abklingzeit von ca. zwei Wochen gemessen. Bei Aktivitätsmessungen an HTR-Brennelementen ist es auch üblich, neben den spezifischen Aktivitäten die R/B-Werte anzugeben. Die R/B-Werte sind dimensionslose Zahlen und bezeichnen das Verhältnis von freigesetzter Aktivität R zu insgesamt erzeugter Aktivität B für jedes einzelne Isotop. Die folgende Tabelle 1 zeigt die Edelgasaktivitäten und die zugehörigen R/B-Werte

bei einer Gasaustrittstemperatur von 850°C , wie sie im September 1981 gemessen wurden.

Edelgas	Konzentration	
	Ci/Ncm^3	R/B-Wert
Kr 85m	$4,0 \cdot 10^{-9}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$
Kr 85	$1,0 \cdot 10^{-11}$	-
Kr 87	$6,15 \cdot 10^{-9}$	$9,4 \cdot 10^{-6}$
Kr 88	$6,3 \cdot 10^{-9}$	$7,9 \cdot 10^{-6}$
Kr 89	$2,9 \cdot 10^{-9}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$
Kr 90	$7,2 \cdot 10^{-10}$	$6,3 \cdot 10^{-7}$
Kr 91	$2,8 \cdot 10^{-11}$	$3,7 \cdot 10^{-8}$
Xe 133	$1,9 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$
Xe 135	$8,5 \cdot 10^{-9}$	$8,8 \cdot 10^{-6}$
Xe 135m	$1,8 \cdot 10^{-9}$	$4,4 \cdot 10^{-5}$
Xe 137	$3,4 \cdot 10^{-9}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$
Xe 138	$1,7 \cdot 10^{-9}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$
Xe 139	$6,9 \cdot 10^{-10}$	$6,0 \cdot 10^{-7}$

Tabelle 1: Edelgasaktivitäten im Primärkreis des AVR bei 850°C (24.09.81)

Bei Kr 85 wird kein R/B-Wert angegeben, da wegen der langen Halbwertszeit von 10 Jahren kein Gleichgewicht erreicht wird. Bei gelegentlichen Lufteinbrüchen wird auch Ar 41 nachgewiesen. Die Freisetzung der Edelgase ist von der Temperatur abhängig. Bei einer Anhebung der Gastemperatur und damit auch der Brennelementtemperatur steigt dabei die Aktivität der längerlebigen Isotope stärker als die Aktivität der kürzerlebigen. Diese Erscheinung hängt mit der Diffusion der Edelgase durch den Graphit zusammen. Allerdings ist die Temperaturabhängigkeit der Freisetzung bei weitem nicht so ausgeprägt wie bei den meisten festen Spaltprodukten. Im Laufe der langjährigen Betriebszeit des AVR liegt naturgemäß eine sehr große Anzahl von Messungen vor, auf die im Rahmen dieses kurzen Übersichtsvortrages nicht im einzelnen eingegangen werden kann.

Feste Spaltprodukte

Die Konzentration der festen Spaltprodukte im Kühlgas ist um einige Größenordnungen geringer als die der Edelgase. Die festen Spaltprodukte lassen sich nur durch Anreicherung an Filterstrecken über längere Zeiträume erfassen. Die Ursache für die geringe Konzentration ist einmal die Rückhaltung in den Coated Particles, zum anderen die Verzögerung bei der Diffusion durch den Graphit der Brennelemente; Feststoffe können u. a. durch Karbidbildung, schlechter durch Graphit diffundieren als z. B. Edelgase. Dies gilt natürlich nicht für feste Spaltprodukte mit gasförmigen Vorläufern, wie z. B. die Cs-Isotope, die aus Xe-Isotopen entstehen. Für die Cs-Isotope gilt jedoch, ebenso wie für alle anderen festen Spaltprodukte, daß sie sich auf den Oberflächen im Primärkreis niederschlagen und deshalb im Kühlgas in einer geringen Konzentration vorhanden sind. Dieses Ablagerungsverhalten führt zu einer unterschiedlichen Konzentration der meisten festen Spaltprodukte in den heißen und kälteren Teilen des Primärkreislaufs. Im Heißgas ist die spezifische Aktivität der festen Spaltprodukte höher als im Kaltgas.

Messungen im Heißgas

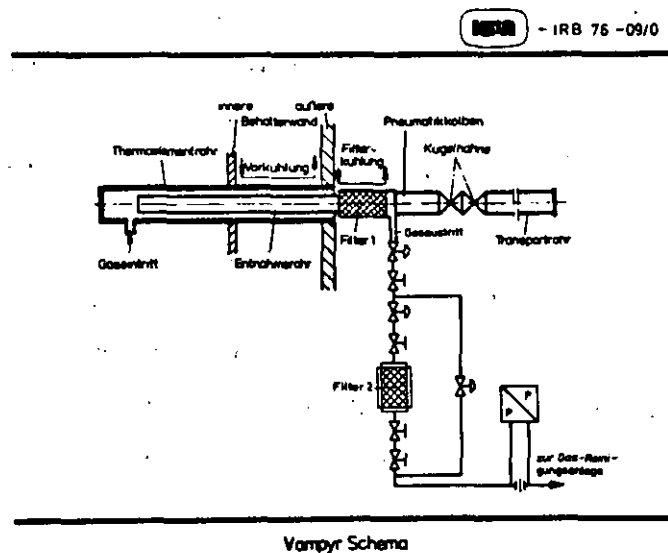


Bild 2

Die Messungen wurden im Experiment Vampyr I /2/ durchgeführt.

In diesem Experiment wurde ein auswechselbares Rohr mit anschließendem Absolutfilter in einen ehemaligen Thermoelementkanal des AVR in Höhe der obersten Kohlesteinschicht des Deckenreflektors eingebaut.

Das Rohr ragt in den heißen Primärgasstrom hinein. Ein Teil des Primärgases wird durch dieses Rohr und das Filter geleitet. Nach Versuchszeiten von 4 bis 12 Wochen wurden das Testrohr und das Filter zerlegt und untersucht. Aus der Aktivität auf dem Testrohr und in den Filtern wurden die Konzentrationen der Spalt- und Aktivierungsprodukte im heißen Kühlgas des AVR am Rohreintritt bestimmt.

Messungen im Kaltgas

Die Probenahme geschieht im sogenannten Kaltgasfilter. Aus dem Hauptstrom des Kühlgases wird hinter dem Dampferzeuger auf der Druckseite der Kühlgasgebläse ein kleiner Bypaß durch ein Filter geleitet, das aus einem Filterpapier, Molekularsieb und Aktivkohle besteht. Dabei wird das Gas von 125 °C auf 45 °C abgekühlt. Die Filter werden nach einer Betriebszeit von 4 - 6 Wochen in Proben zerlegt und γ -spektrometrisch gemessen. Die Strontiummessungen wurden nach einer entsprechenden chemischen Aufbereitung durchgeführt. Die Kaltgasmessungen werden parallel zu den Vampyr-Messungen durchgeführt.

Die folgende Tabelle 2 zeigt die Konzentrationen einiger Nuklide im Kalt- und Heißgas, wie sie 1978 bei einer mittleren Gasaustrittstemperatur von 950 °C gefunden wurden. Man sieht deutlich, daß die Konzentrationen im Heißgas deutlich höher als im Kaltgas liegen. Neben den Spaltprodukten traten auch Aktivierungsprodukte wie Co 60, Zn 65 und andere auf. Quellen dafür sind im wesentlichen Verunreinigungen der Brennelemente, die beim mehrmaligen Umlauf durch den Reaktor mit Metallen in Berührung kommen.

Nuklid	Vampyr V-24 (V)	Kaltgasfilter 30 (K)	$\frac{V}{K}$
	$\mu\text{Ci}/\text{Ncm}^3$		
J-131	$4,4 \cdot 10^{-7}$	$5,6 \cdot 10^{-9}$	78,6
Cs-137	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$2,3 \cdot 10^{-9}$	47,8
Cs-134	$9,8 \cdot 10^{-8}$	$1,9 \cdot 10^{-9}$	51,6
Ag-110m	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-10}$	76,9
Ag-111	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$4,4 \cdot 10^{-9}$	250
Eu-154	$1,0 \cdot 10^{-9}$	$3,1 \cdot 10^{-10}$	3,2
Eu-155	-	$1,7 \cdot 10^{-10}$	-
Zn-65	$2,9 \cdot 10^{-7}$	$2,2 \cdot 10^{-11}$	13200
Co-60	$8,8 \cdot 10^{-9}$	$5,2 \cdot 10^{-11}$	169
Sr-89	-	$4,7 \cdot 10^{-9}$	-
Sr-90	-	$1,9 \cdot 10^{-8}$	-

Tabelle 2: Konzentrationen einiger fester Spalt- und Aktivierungsprodukte im AVR Kalt- und Heißgasfilter bei einer Gasaustrittstemperatur von 950 °C (Februar - März 1978)

Ebenso wie bei den Edelgasen liegen auch für die festen Spaltprodukte eine Vielzahl von Messungen vor, über die bereits ausführlich berichtet worden ist und die hier nicht im einzelnen diskutiert werden sollen.

Die Frage des Einflusses des Staubes im Kühlgas auf den Transport von Spalt- und Aktivierungsprodukten ist noch nicht eindeutig geklärt und bedarf weiterer umfangreicher Untersuchungen.

Temperaturabhängigkeit der festen Spaltprodukte

Die aus verschiedenen Vampyr-I-Experimenten gewonnenen Daten (teilweise veröffentlicht in 3) spezifischen Aktivitäten der wichtigsten Spalt- und Aktivierungsprodukte, soweit sie γ -Strahlen sind, werden in Abhängigkeit von der mittleren Gasaustrittstemperatur des Cores in folgenden Bildern gezeigt:

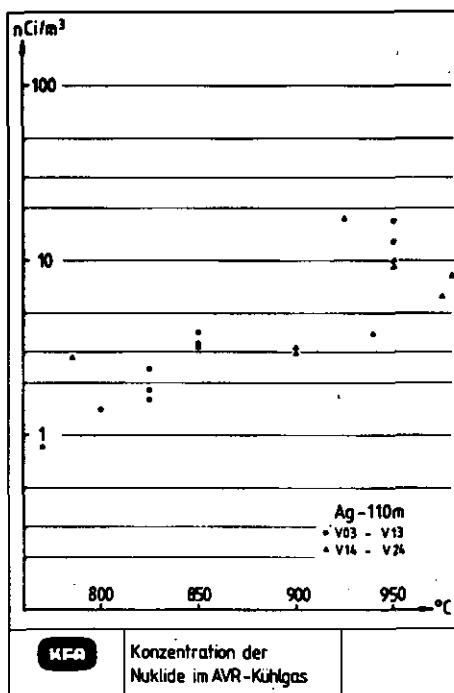


Bild 1

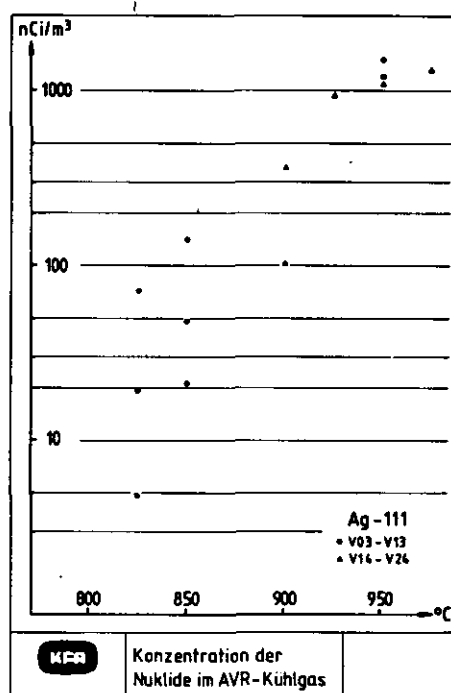


Bild 2

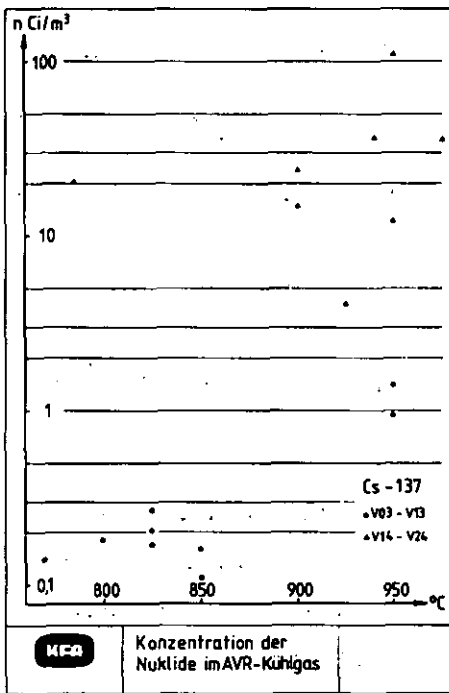


Bild 3

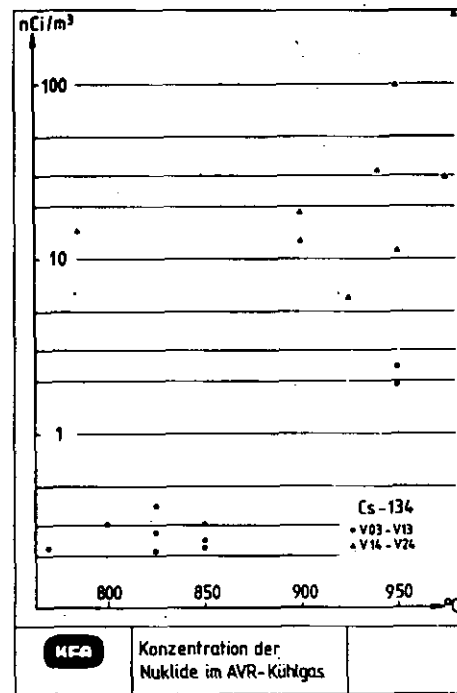


Bild 4

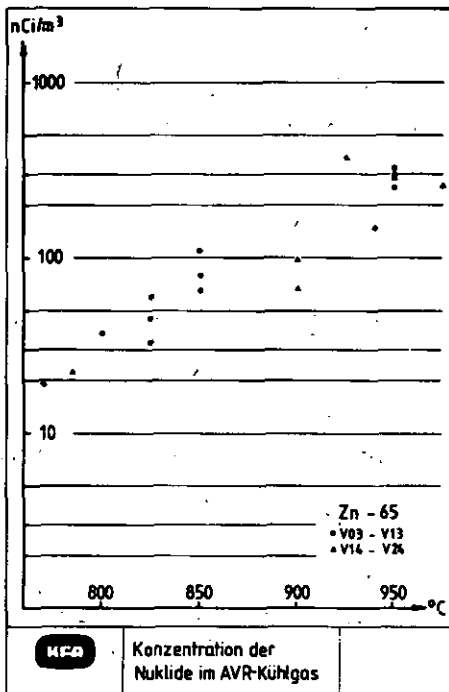


Bild 5

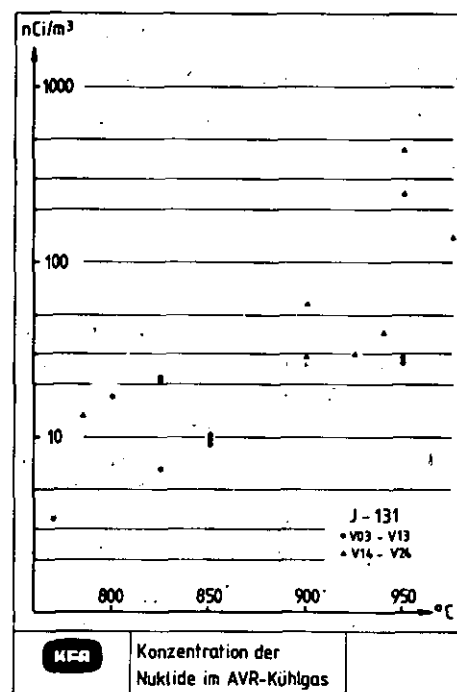


Bild 6

Schlußfolgerungen

Die Konzentrationen der Edelgase im Primärkreislauf sind bemerkenswert niedrig. Dieses wichtige Ergebnis wurde auch bei den anderen Versuchsreaktoren Dragon und Peach Bottom gefunden. Durch die Heliumreinigungsanlage werden die Konzentrationen der meisten Edelgase wenig beeinflusst, da deren Zerfallskonstante größer als die Heliumreinigungskonstante ist. Wegen der kurzen Halbwertszeit der meisten Edelgasisotope werden nur Kr 85 und zu einem sehr geringen Anteil Xe 133 an die Umgebung abgegeben.

Die Konzentrationen der festen Spaltprodukte im Helium liegen um Größenordnungen niedriger als die der Edelgase. Für alle festen Spaltprodukte stellt der Graphit im Core eine große Senke dar. Ein Teil der festen Spaltprodukte lagert sich auch auf den metallischen Komponenten im Kreislauf ab und erfordert im Falle von Wartungs- und Reparaturarbeiten Dekontaminationsmaßnahmen.

Zur Vertiefung der vorliegenden Kenntnisse über das Ablagerungsverhalten der Spalt- und Aktivierungsprodukte sind weitere Untersuchungen nötig. Diese werden u. a. in einem neuen Loop, dem Vampyr II abgewickelt.

Literatur

1. N. Iniotakis, J. Malinowski, K. H. Münchow: Initial results of investigations into fission product deposition in in-pile experiments.
Nucl. Eng. and Design 34, (1975), 169-180
2. Engelhard, Gilli, Mehrens, v.d. Decken, Gottaut, Malinowski, Münchow: Das Reaktorexperiment Vampyr im AVR.
Reaktortagung Karlsruhe, 1973, S. 31-34
3. Gottaut, Iniotakis, Malinowski, Münchow, Sackmann: Das Programm Spaltproduktablagerung im IRB der KFA Jülich.
Fachtagung Reaktorsicherheit der Kerntechnischen Gesellschaft, Karlsruhe, 1976

Tritium - Bilanz im HTR

K. Röllig

Hochtemperatur Reaktorbau GmbH

1. Einleitung

In einem 2250 MW_{th}-HTR werden durch thermische Spaltung und Neutronenaktivierung pro Vollastjahr ca. 16.000 Ci des relativ langlebigen Wasserstoffisotops Tritium ($t_{1/2} = 12,3$ Jahre) produziert, wovon ein Großteil in den Brennelementen zurückgehalten wird. Beispielsweise im Vergleich mit dem Aktivitätsinventar der Edelgase im Reaktorkern von ca. $1 \cdot 10^9$ Ci erscheint diese Tritium-Produktionsrate unbedeutend zu sein. Dieser Vergleich wird noch dadurch unterstrichen, daß Tritium als schwacher β -Strahler (β -Energie: 18 keV) radiologisch nur über Inkorporation wirksam wird und im menschlichen Körper mit einer kurzen biologischen Halbwertszeit von 12 Tagen ohne lokalisierte Anreicherung abgebaut wird. Daß Tritium bei Forschung, Entwicklung und Auslegung der HTR-Baulinie trotzdem große Bedeutung zuge-messen werden muß, liegt an seiner hohen Beweglichkeit in metallischen Werkstoffen. Diese Eigenschaft kann immer dann konzeptentscheidend werden, wenn die nukleare Wärme aus dem Primärkreis direkt in einen Produktstrom wie z.B. Prozeßdampf oder Reformergas eingekoppelt wird. In diesen besonders attraktiven Anwendungsfällen des HTR-Systems werden extrem niedrige Tritium-Kontaminationen im Produktgas bzw. -dampf gefordert, so daß sehr wirkungsvolle Rückhaltungsmechanismen realisiert werden müssen.

Die Tritium-Bilanz der Anlage muß i.a. die folgenden, in steigender Rangordnung aufgeführten Fragestellungen beantworten:

- Tritium-Inventar abgebrannter Brennelemente als Randbedingung für die Entsorgungstechnologie
- Tritium-Anfall in der Gasreinigungsanlage als Randbedingung für die Waste-Beseitigung,
- Tritium-Permeation in den Wasser/Dampfkreislauf als Randbedingung für die Abschlämmrate,

- Tritium-Kontamination im Produktgas ggf. als Randbedingung für die Konzeptfestlegung.

Für diese Analyse sind die nachstehenden Transportstationen des Tritiums maßgebend:

- Produktion im Reaktorkern
- Freisetzung in das Primärkühlmittel
- Sorption an graphitischen Einbauten
- Fixierung in der Gasreinigungsanlage
- Permeation durch die wärmetauschenden Primärkreiskomponenten.

Die Sorption von Tritium an Graphit und die Permeation durch metallische Werkstoffe sind i.a. abhängig von der aus H_2O -Leckagen und Graphitkorrosion herrührenden H_2 -Konzentration im Kühlgas. Damit liefert die Reaktorchemie eine wichtige Randbedingung für den Tritium-Transport.

Vor der Einzeldarstellung des Tritium-Haushalts im HTR werden zur Orientierung die Anordnungen aktueller HTR-Primärkreisläufe beschrieben.

2. Schema des HTR-Primärkreislaufs

Als Beispiel werden die Primärkreise einer 2-Kreisanlage mit Prozeßdampfauskoppelung ($700^{\circ}C$ Kernaustrittstemperatur) und einer Prozeßwärme-Anlage für die hydrierende Kohlevergasung (HKV-Teil-loop des PNP-Projekts, $960^{\circ}C$ Kernaustrittstemperatur) gewählt. Die Hauptkomponenten sind dabei wie folgt angeordnet:

2-Kreisanlage	PNP (HKV)
Reaktorkern	Reaktorkern
Dampferzeuger DE (sekundärseitig: Dampf- umformer)	Röhrenspaltoven RSO Dampferzeuger DE (sekundärseitig: RSO-Abzapfung)
Gebläse	Gebläse
Gasreinigungsanlage (Bypass zum Gebläse)	Gasreinigungsanlage (Bypass zum Gebläse)

Der Prozeßdampf der 2-Kreisanlage wird aus einem Dampfumformer bezogen, der an den Sekundärkreis der DE angekoppelt ist. Der Tritiumübertritt in den Prozeßdampf wird damit durch eine weitere sehr wirksame Barriere verhindert.

Bei der hydrierenden Kohlevergasung wird die nukleare Wärme im RSO für die endotherme Methan-Reformierung im wesentlichen zur Erzeugung von H_2 genutzt. Hier kann Tritium durch die RSO-Wände auf die Sekundärseite und damit letztlich in das Produktgas gelangen. Umgekehrt permeiert H_2 des Spaltgases vom RSO in den Primärkreis. Für die Reaktion im RSO wird H_2O -Dampf aus dem DE-Sekundärkreis abgezapft. Somit kommt auch noch auf diesem Wege Tritium in Form von tritiiertem Wasser (HTO) vom DE in den Produktgasstrom. Die Tritiumpermeation durch die RSO- und die DE-Wände tragen dabei etwa zu gleichen Teilen zur Kontamination des Produktgases bei /1/.

3. Tritium-Produktion

Im HTR wird Tritium (T) im wesentlichen durch die folgenden vier Quellen bzw. Kernreaktionen erzeugt:

Brennstoff	ternäre Spaltung
Li-Kontamination im Brennelement und Reflektor	$Li-6 (n, \alpha) T$
B_4C -Ringe der Kernstäbe	$B-10 (n, 2\alpha) T$
	$B-10 (n, \alpha) Li-7 (n, n\alpha) T$
He-3-Anteil im Kühlgas	$He-3 (n, p) T$

In Tabelle 1 sind die wesentlichen nuklearen Daten für die obigen Reaktionen und die Verunreinigungen der Graphite zusammengestellt.

Mit den Daten von Tab. 1 und der Neutronenflußverteilung im Primärkreis der 2250 MW_{th}-2 Kreisanlage errechnen sich für den Gleichgewichtskern die in Tabelle 2 angegebenen Tritium-Produktionsraten. Im Gleichgewicht ist die Li-Kontamination des Reflektors praktisch ausgebrannt und liefert keinen Beitrag mehr zur Tritiumproduktion; die Tritiumproduktionsrate aus der Li-Kontamination der Brennelemente wird proportional zur Zugaberate frischer Brennelemente und der Beitrag vom He-3-Anteil des Kühlgases wird in 1. Näherung proportional zur He-Leckrate des Primärsystems. 80 % der Gesamtproduktion von 15.700 Ci/VLJ stammen von der ternären Spaltung, 12 % von der Neutronenabsorption in den Kernstäben.

In der Einlaufphase des Kerns sind die Produktionsraten wegen der noch nicht ausgebrannten Li- und He-3-Konzentrationen höher als im Gleichgewicht. Im ersten Betriebsjahr werden zusätzlich im Reflektor 2300 Ci Tritium produziert. Insgesamt liegt die Tritiumproduktion im ersten Betriebsjahr um ca. 70% über dem Gleichgewichtswert.

4. Tritium-Freisetzung in den Primärkreis

Ausheizexperimente an bestrahlten Brennstoffpartikeln mit intaktem Pyrokohlenstoff (PyC)-Beschichtungen (BISO-Partikel) haben gezeigt, daß bei Temperaturen unterhalb 1000 °C Tritium praktisch vollständig zurückgehalten wird /2/. Mehr als 90 % des im Brennstoffkern hergestellten Tritiums sind dabei in den PyC-Schichten sorbiert. Siliciumkarbidschichten (TRISO-Partikel) verbessern das Rückhaltevermögen noch weiter.

Aus den beschichteten Brennstoffpartikeln des Peach-Bottom-Reaktors wurden relative Tritiumfreisetzungen von 10 - 70 % gemessen /3/, die den Brennstofftemperaturen oberhalb 1000 °C zugeordnet werden können. Etwa 35 % dieses Tritiums wurde bereits von der graphitischen Struktur der Brennelemente zurückgehalten.

Für die Tritium-Bilanz im HTR wird aufgrund der vorliegenden

Untersuchungen im Erwartungsfall angenommen, daß Tritium aus der ternären Spaltung nur von defekten Partikeln und von der Urankontamination in das Kühlgas freigesetzt wird. Für Auslegungswerte wird zur Absicherung gegen Unsicherheiten von einer 10 %-igen Freisetzung ausgegangen.

Die Tritiumfreisetzung wurde an bestrahlten Reflektorgraphit- und Brennelementmatrixproben experimentell untersucht /4/. Danach ist zu unterscheiden, ob das Tritiuminventar durch Neutronenreaktionen im Material oder durch eine externe Beladung aus der Gasphase erzeugt wird. Im ersten Fall, der für die Lithium-Quellen im Brennelement und Reflektor zutrifft, wird die Temperaturabhängigkeit der Freisetzung durch eine wesentlich höhere Aktivierungsenergie beschrieben.

Aus den gemessenen effektiven Diffusionskonstanten kann für die Brennelemente der 2-Kreisanlage mit Maximaltemperaturen von 800 °C eine relative Freisetzung des Tritiums aus der Li-Kontamination von 10 - 30% abgeschätzt werden. Trotz der längeren Standzeit wird wegen der niedrigeren Diffusionskonstanten im Elektrographit und der geringeren Temperaturen auch die Freisetzung aus dem Reflektorgraphit ähnlich kleine Werte annehmen.

Den Berechnungen der Tritium-Verteilung im HTR wurde bisher in konservativer Näherung vollständige Freisetzung des von der Li-Kontamination der Brennelemente produzierten Tritiums zugrundegelegt. Ebenso wird für das in den Regelstäben entstehende Tritium 100%-ige Freisetzung angenommen, obwohl auch hier das Absorbermaterial B_4C und die Metallumhüllung einen erheblichen Teil zurückhalten werden. Bei der Tritiumbildung aus $He-3$ wird die teilweise Implantation der Tritiumatome im Bereich der Recoilreichweite in graphitisches Material vernachlässigt und damit Produktionsrate gleich Freisetzungsrates gesetzt.

Aus den beschriebenen, teilweise sehr konservativen Festlegungen bezüglich des Freisetzungsverhaltens folgen mit den Produktionsraten der Tabelle 2 die in Tabelle 3 zusammengestellten Frei-

setzungsraten in den Primärkreis der 2250 MW_{th}-Anlage unter Gleichgewichtsbedingungen. Es ergibt sich eine Gesamtfreisetzungsrates von 3200 Ci/VLJ, von der allein 60 % von der Neutronenabsorption in den Regelstäben herrühren. Zur Absicherung gegen Unsicherheiten der Bestimmung der Produktionsraten und der Freisetzung aus den Brennstoffpartikeln wird für Auslegungszwecke der Freisetzungswert von 3200 auf 14000 Ci/VLJ erhöht.

5. Tritium-Senken des Primärkreises

5.1 Sorption im Graphit

Wegen des großen H₂-Überschusses im Kühlgas liegt das freigesetzte Tritium als HT-Molekül vor. Auf dem Weg durch den Primärkreis gelangen diese zusammen mit den H₂-Molekülen durch die strömungsdynamische Grenzschicht an die Oberfläche der Graphitreflektoren, wo sie - u.U. nach Dissoziation - adsorbiert werden und in das Material hineindiffundieren können. Die Graphiteinbauten wirken damit als Senke für das freigesetzte Tritium. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß bei zeitlich abnehmender Freisetzungsrates Tritium entsprechend seiner Adsorptionsisotherme später teilweise wieder desorbiert wird. Die große Sorptionsfähigkeit des Graphits läßt sich an folgenden experimentellen Befunden erkennen:

- Wasserstoffdesorptionsraten von beladenen Graphitproben /4,5/ steigen erst oberhalb 800 °C stark an
- Wasserstoffsorptionsfähigkeit von vorkorrodierten Matrixproben ist im Bereich 600 - 900 °C praktisch temperaturunabhängig /5/.
- Tritiumkonzentration im Reflektor des Peach Bottom HTR ist ca. 4 mal höher als der Bildungsrate im Reflektor entspricht /3/.
- Im Laufe eines H₂O-Einbruchs im AVR 1978 fielen 7.900 Ci Tritium an, die vorher im Graphit sorbiert waren. Das entspricht etwa der Tritiumaktivität, die in 10-jährigem AVR-Betrieb über Gasreinigungsanlage und Sekundärkreis abgegeben wurde /6/.

- Nach H_2 -Injektionsexperimenten im AVR bauen sich die erhöhten H_2 - und HT-Konzentrationen im Kühlgas etwa 5-mal schneller ab als der Zeitkonstante der Gasreinigungsanlage entspricht /6/.

Diese Pufferkapazität des Reflektors wurde bisher in konservativer Weise vernachlässigt. Bei HRB ist ein Programm in Vorbereitung, das diese Vorgänge und die Tritiumfreisetzung aus den Brennelementen numerisch erfassen soll.

5.2 Permeation durch wärmetauschende Komponenten

Für die Permeationsrate PR von Tritium durch blanke Metallwände gilt:

$$(1) \quad PR = P \frac{F}{d} \frac{P_{HT}}{\sqrt{P_{H_2}}}$$

mit $P = P_0 \exp(-E_{akt}/RT)$: Permeationskonstante
 F : Oberfläche
 d : Wanddicke
 P_{HT}, P_{H_2} : Partialdruck von Tritium, bzw. Wasserstoff im Primärkreis

Diese Gleichung setzt H_2 -Überschuß auf der Primärseite und vernachlässigbaren Tritium-Partialdruck auf der Sekundärseite voraus.

Die Wasserstoffpermeationsrate in den metallischen Werkstoffen des HTR-Kreislaufs kann durch Oxidschichten um mehrere Größenordnungen reduziert werden. Dabei sind zwei einhüllende Fälle zu unterscheiden:

- Oxidschicht ist praktisch impermeabel, deckt die Metalloberfläche jedoch nur teilweise ab. Gleichung (1) bleibt erhalten, lediglich P_0 ist um einen konstanten Faktor ("Hemmfaktor") zu reduzieren.
- Kompakte Oxidschicht deckt die Metalloberfläche voll ab, Permeation wird durch molekulare Diffusion in der Oxidschicht kontrolliert. Anstatt (1) gilt $PR = P \frac{F}{d} p_{HT}$, wobei sich P und d jedoch auf die Oxidschicht beziehen.

Tatsächlich werden häufig Mischfälle beobachtet, wobei der

Exponent des H_2 -Drucks für die reine H_2 -Permeation zwischen 0,5 und 1 liegt.

Unter Berücksichtigung der Temperaturverteilung und der Materialauswahl (Incoloy 800) der DE für die 2250 MW_{th}-2 Kreisanlage folgt für den Auslegungswert der Tritiumfreisetzungsrates von 14.000 Ci/VLJ eine Tritium-Permeation in den Wasser/Dampfkreislauf von 80 Ci/VLJ.

Auf der Sekundärseite liegt Tritium als tritiiertes Wasser vor. Ein Übergang durch den Dampfumformer in den Prozeßdampf erfordert damit eine chemische Reaktion des HTO, um atomares Tritium für die Permeation zu erhalten. Damit ist die Korrosionsgeschwindigkeitsbestimmend für die Tritium-Permeation in den Prozeßdampf. Mit dem Dampfumformer kann die vom Reaktor herrührende Tritiumkontamination im Prozeßdampf dadurch um mehrere Größenordnungen unter dem geforderten Grenzwert gehalten werden.

5.3 Gasreinigungsanlage (GRA)

Mehr als 99 % des freigesetzten Tritiums der 2250 MW_{th}-2 Kreisanlage gelangen in die GRA (Zeitkonstante : 0,06 h⁻¹). Dort werden in einem CuO-Bett H_2 und HT katalytisch verbrannt. Pro Jahr fallen auf diese Weise etwa 400 l tritiiertes Wasser an, wofür geeignete Entsorgungsmaßnahmen vorzusehen sind.

6. Reduktion der Tritium-Kontamination

Von einem Beratungsgremium des Bundesministers für das Innere wurde 1979 empfohlen, daß die Tritiumkontamination im Produktgas eines nuklearen Prozeßwärmereaktors die Herstellungsfreigrenze nach § 4 der StrlSchV unterschreiten soll. Dieser Wert beträgt 10 pCi/g, was im Fall des Tritiums einer Strahlenbelastung von maximal 0,02 mrem/a entspricht /1/.

Wenn keine besonderen Rückhaltemaßnahmen getroffen werden, beträgt die maximale Tritiumkontamination im Produktgas eines Prozeßwärmereaktors mit hydrierender Kohlevergasung (HKV) 220 pCi/g /1/. Tatsächlich besteht eine Palette von Möglichkeiten zur Reduktion der Tritiumkontamination, die im folgenden ohne Wertung aufgezählt wird:

- explizite rechnerische Erfassung der Tritium-Freisetzung und -Sorption im Graphit,

- experimentelle Untersuchung der Tritium-Rückhaltung von TRISO-Partikeln,
- Reduktion der Tritium-Quellen:
 - . Ersatz von Bor in den Regelstäben durch Gadolinium oder Europium,
 - . Reduktion des He-3-Anteils in der He-Erstausstattung durch fraktionierte Destillation,
 - . Reduktion der Li-Kontamination,
- Erhöhung des Durchsatzes durch die GRA (Einsatz von Titan-Gettern),
- permeationshemmende Schichten auf den wärmetauschenden Komponenten,
- H₂O-dotierter Zwischenkreislauf bei HKV,
- Doppelrohre im RSO mit Spülspalt, Dampfumformer im Wasser/Dampfkreislauf bei HKV,
- Tritium-Filter im Primärkreislauf /7/.

Mit einer geeigneten Auswahl dieser Möglichkeiten nach wirtschaftlichen Gesichtspunkten kann die Tritium-Kontamination im Produktgas unter der Herstellungsfreigrenze gehalten werden.

Insgesamt kann gesagt werden, daß die vertiefte Bearbeitung des Tritiumtransports beim HTR durch die neuartigen Anwendungsmöglichkeiten dieses Systems motiviert wurden. Die Gesamtproduktion und Gesamtabgabe von Tritium in die Umgebung sind jedoch vergleichbar mit anderen Reaktortypen.

7. Literatur

- /1/ Referenzkonzept der Prototypanlage Nukleare Prozeß-
 wärme PNP, 1981

- /2/ B.W. Gainey: "A Review of Tritium Behaviour
 in HTGR-Systems" GA-A 13461, 1976

 K.H.Walter et. al. J. Nucl.Mat. 48 (1973) 287

- /3/ R.P. Wichner, "Distribution and Transport of
 F.F. Dyer Tritium in the Peach Bottom HTGR"
 ORNL-5497, 1979

- /4/ P.G. Fischer "Verhalten von Tritium in Reaktor-
 graphiten" Jül-1238, 1975

 V.J. Malka et. al. "Adsorption und Desorption von
 Tritium an Graphit"
 Jül-1497, 1978

- /5/ E. Hoinkis Privatmitteilung, 1979

- /6/ W. Steinwarz et al. "Tritium Behaviour in a HTR-System
 Based on AVR Experiences"
 IAEA Specialists'Meeting, 1980

- /7/ N. Iniotakis, "Konzept eines Filters zur Ent-
 C.B. von der fernung von Tritium aus dem Primär-
 Decken kreislauf von HTR-Anlagen"
 IB-8-81, 1981

Tabelle 1: Eingangsdaten für die Berechnung der
Tritium-Produktion

Reaktion	Größe	Erwartungswert
Ternäre Spaltung	Spaltausbeute	$1,2 \cdot 10^{-4}$
Li-6 (n, α) T	σ_{th}	600 barn
	Li-6 Isotopenan- teil	7,42 %
	Li-Kontamination	
	Brennelement	10 ppb
	Reflektor	20 ppb
B-10 (n, 2α) T	σ_s	13,3 mbarn
Li-7 (n, $n\alpha$) T	σ_s	6,4 mbarn
He-3 (n, p) T	He-3-Anteil	$1,37 \cdot 10^{-7}$
	σ_{th}	3.400 barn
	He-Leckrate	0,1 %/d

σ_{th} : Wirkungsquerschnitt für thermische Neutronen

σ_s : Wirkungsquerschnitt für Neutronen mit
 $E > 0,067 \text{ MeV}$

Tabelle 2: Tritium-Produktion im Gleichgewicht
der 2250 MW_{th} - 2 Kreisanlage

Quelle	Produktionsrate (Ci/VLJ)
Ternäre Spaltung	12.500
Li-Verunreinigung der Brennelemente	720
B-10 der Kernstäbe	1.900
He-3 im Kühlgas	560
Gesamt	15.700

Tabelle 3: Tritium-Freisetzung in den Primärkreis der
2250 MW_{th}-2 Kreisanlage

(Erwartungswerte im Gleichgewicht)

Quelle	Freisetzungsrage (Ci/VLJ)
Ternäre Spaltung	3
Li-Verunreinigung der Brennelemente	720
B-10 der Kernstäbe	1.900
He-3 im Kühlgas	560
Gesamt	3.200

Chemische Betriebserfahrungen mit Hochtemperatur-Reaktoren

von N. Forsyth, Hochtemperatur-Reaktorbau, Mannheim und
R. Nieder, Arbeitsgemeinschaft Versuchsreaktor, Jülich

Einleitung

Die heliumgekühlten Hochtemperatur-Reaktoren bilden die jüngste der Kernreaktor-Baulinien. 1966 ging mit dem Dragon-Reaktor in Großbritannien der erste HTR in Betrieb. 1967 folgten Peach Bottom in USA und AVR in Deutschland, 1974 Fort St. Vrain in USA. In dieser Zeit wurde mit allen Reaktoren umfangreiche Betriebserfahrungen gesammelt, über die in zahlreichen Veröffentlichungen bereits ausführlich berichtet worden ist. Im folgenden soll vor allem auf die chemischen Aspekte des Betriebes der Reaktoren eingegangen werden.

In Tabelle 1 sind die Daten der bisher gebauten HTR's zusammengestellt. Die Daten enthalten ebenfalls die entsprechenden Daten des im Bau befindlichen THTR-300. Die Reaktoren unterscheiden sich sowohl in vielen Teilen des konstruktiven Aufbaus als vor allem auch durch die Form ihrer Brennelemente.

AVR-Reaktor

Der AVR-Reaktor ist von den bisher gebauten Hochtemperatur-Reaktoren am längsten in Betrieb. Eine der wichtigsten Unterschiede gegenüber den anderen HTR's besteht - neben der Form der Brennelemente - in der Anordnung von Core und Dampferzeuger zueinander. Der Dampferzeuger befindet sich, nur durch eine mit Schlitzen versehenen Graphit-Kohlestein-Decke getrennt, unmittelbar über dem Core.

Tabelle 1 Auslegungsdaten von HTR's

	A V R	Dragon	Peach Bottom	THTR-300	Fort Saint Vrain
Typ	Versuchs- reaktor Jülich/BRD	Versuchs- reaktor Winfrith/UK	Versuchs- reaktor Susquehanna River/Penn- sylvania/USA	Prototyp Schmehausen BRD	Platteville, Colorado
Ort					
Inbetriebnahme	1967	1966	1967	1983 geplant	1974
Stilllegung	-	1975	1974	-	-
Therm. Leistung [MW _{th}]	46	20	115	750	851
Elektr. Leistung [MW _e]	15	-	40	308	342
Mittl. Leistungs- dichte [MW _{th} /m ³]	2,5	14	8,3	6,0	6,3
Brennelement	Kugel	Stab	Stab	Kugel	hex. Block
Anzahl der Brennelemente	110000	37	804	675000	1482
Kühlgasdruck [bar]	11	20	24	40	50
Max. Brennstoff- zentraltemp. [°C]	1170	1227	1350	980	1260
Gasaustrittstemp.	950	750	713	787	785
Dampfdruck*) [bar]	73	-	100	186	173
Dampftemp. [°C]	505	-	538	535	538

*) am Endüberhitzer-Austritt

Das Helium tritt von unten in das Core ein, wird dort aufgeheizt, strömt durch die Schlitze der genannten Decke zum Dampferzeuger.

Das kalte Helium hinter dem Dampferzeuger strömt außen am Reaktorcore vorbei und kühlt dabei die Coreabschirmung sowie den Reaktor-Druckbehälter.

Durch diese Konstruktion werden die Probleme eines Heißgaskanals, einschließlich den damit verbundenen möglichen Schwierigkeiten der Isolierung, vermieden. Allerdings ist die Neutronenabschirmung durch die Kohlesteinbrücke unzureichend, so daß der Dampferzeuger aktiviert wird und gewisse Probleme während des Betriebes durch aktivierte Korrosionsprodukte im Wasser-Dampfkreislauf sowie bei einem eventuellen Ausbau des Dampferzeugers auftreten.

Das Core, der Dampferzeuger und die Heliumgebläse befinden sich in einem doppelwandigen Druckbehälter aus Stahl.

Die ca. 110.000 Brennelemente werden während des Reaktorbetriebes kontinuierlich umgewälzt. Dabei werden Kugeln, die einen bestimmten Abbrand erreicht haben, ausgeschleust und durch frische ersetzt. Im Core befinden sich immer eine große Anzahl von Testchargen von jeweils einigen 1.000 Stück.

Die Reaktortemperatur wird durch vier Stäbe im Reflektor geregelt. Die Stäbe, die nicht unmittelbar in den Kugelhaufen eingefahren werden, dienen auch zur Abschaltung des Reaktors. Die Leistung wird mit den Kühlgasgebläsen geregelt.

Das wesentliche Ziel des Betriebes war die Demonstration, daß ein HTR mit Kugelhaufen-Core erfolgreich arbeiten kann.

Das herausragende Betriebsergebnis des AVR-Reaktors war die ausgezeichnete Verfügbarkeit der Anlage, die von 53 % im ersten vollen Betriebsjahr 1968 auf 92 % im Jahre 1976 gesteigert werden konnte. Die längste Betriebsunterbrechung von ca. einem

Jahr ist bisher nach einem massiven Wassereinbruch in den Primärkreislauf im Mai 1978 aufgetreten.

In den ersten Jahren wurde der Betrieb durch störanfällige Membrankompressoren sowie durch relativ hohe Heliumverunreinigungen, die durch Ausgasen von Kohlestein der Coreeinbauten in den Primärkreislauf gelangten, teilweise beeinträchtigt. Um die Graphitkorrosion an den Brennelementen unterhalb der spezifizierten Grenzen zu halten, konnten wegen der relativ hohen H_2O - und CO_2 -Verunreinigungen nur relativ niedrige Gastemperaturen und eine entsprechende Teillast gefahren werden.

Die folgende Tabelle 2 zeigt die mittleren Kühlgasverunreinigungen (arithmetrische Mittelwerte) aus den ersten Betriebsjahren, verglichen mit Werten bei ungestörtem Normalbetrieb 1977.

	1968 - 1970	1977
H_2O	0,5 - 3	0,1
H_2	15	6
CO_2	20	5
CO	50	50
CH_4	1	0,2
N_2	40	40

Tabelle 2 Kühlgasverunreinigungen des AVR
Angaben in vpm

Der AVR-Reaktor war ursprünglich nur für eine mittlere Gasaustrittstemperatur von $850^{\circ}C$ ausgelegt, die bis zum Frühjahr 1972 schrittweise erreicht wurde. Die Steigerung der Gastemperatur war mit dem damals vorhandenen Brennelementtyp möglich. Durch eine Umgruppierung der Brennelemente, d. h. durch eine Verbreiterung des Innencores konnten bei einer mittleren Gas-

austrittstemperatur von 850°C die maximalen Brennelementoberflächentemperaturen soweit abgesenkt werden, daß nach der Anhebung der Gastemperatur auf 950°C die maximale Brennelementoberflächentemperatur noch um 30°C niedriger lag als vor der Umgruppierung bei einer Gastemperatur von 850°C .

Die Kühlmittelaktivität und die damit im Zusammenhang stehenden geringen radioaktiven Ablagerungen führten nur zu einer sehr niedrigen Dosisbelastung des Bedienungspersonals.

In den ersten Betriebsjahren wurde die erstaunliche Feststellung gemacht, daß die Edelgasaktivität parallel zur Konzentration der inaktiven Heliumverunreinigungen kontinuierlich abnahm.

In Bild 1 ist die Edelgas -Aktivität, auf die zugehörige thermische Reaktorleistung normiert, in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen.

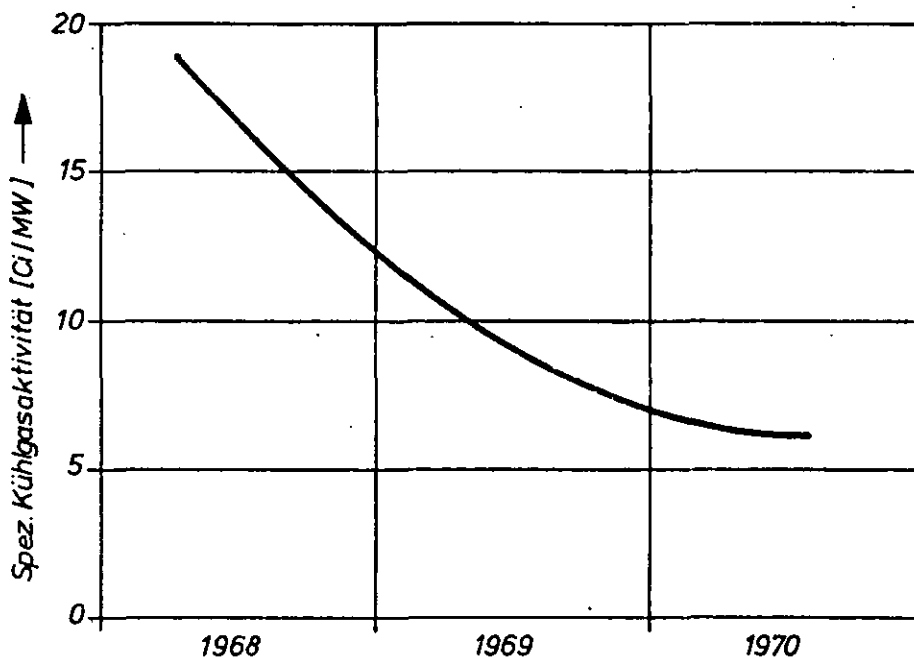


Bild 1 Kühlgasaktivität des AVR in den ersten Betriebsjahren

Dieser günstige Effekt ist schwierig zu deuten. Es gibt Hinweise, auch aus dem späteren Betrieb, daß bei der Graphitkorrosion durch die inaktiven Kühlgasverunreinigungen H_2O und CO_2 an der Brennelementoberfläche Poren im Graphit geöffnet werden und darin eingeschlossene Edelgase freigesetzt werden. Es sind jedoch auch andere Erklärungen denkbar.

Von Mitte 1975 bis etwa März 1976 stieg die Edelgasaktivität kontinuierlich um etwa den Faktor 4 an. Dieser Anstieg war nicht auf inaktive Kühlgasverunreinigungen oder auf die 1974 durchgeführte Gastemperaturerhöhung von $850^{\circ}C$ auf $950^{\circ}C$ zurückzuführen, sondern war durch eine Brennelementtestcharge mit niedrig angereichertem Uran verursacht worden.

Durch eine zu hohe Dichte der Pufferschicht in den Coated Particles kam es zu vereinzelten Brennstoffpartikelschäden in diesen Test-Brennelementen.

Die daraus resultierende erhöhte Kühlgasaktivität lag allerdings noch um zwei Zehnerpotenzen unter dem genehmigten Wert und beeinträchtigte den Reaktorbetrieb in keiner Weise. Nach mehreren Monaten wurde durch eine teilweise Entnahme der schadhafte Brennelemente die Edelgasaktivität auf wieder nahezu den alten Wert abgesenkt.

Im Mai 1971 erfolgte ein Lufteinbruch von ca. $50 - 100 \text{ Nm}^3$ in das Core, der mit großer Wahrscheinlichkeit die Ursache für den "Pelkartoffeleffekt", ein Korrosionsschaden an den Brennelementen, war. Der Lufteinbruch geschah während Reparaturarbeiten bei laufendem Reaktor. Um den Austritt von radioaktivem Helium an der Reparaturstelle zu verhindern, wurde dort mit Helium gespült und dieses Spülhelium zusammen mit den eventuell vorhandenen Aktivitäten vor die Heliumreinigungsanlage gepumpt. Dabei wurden die Druckverhältnisse nicht richtig eingestellt, so daß an der Reparaturstelle neben der eventuell

vorhandenen Aktivität auch Luft angesaugt wurde. Da die Reinigungsanlage für die Aufnahme größerer Sauerstoffmengen nicht ausgelegt ist, brach der Sauerstoff nach kurzer Zeit durch und gelangte über das "Reingas" in den Primärkreislauf. Es ist bemerkenswert, daß der Reaktor unmittelbar nach der Entfernung der Kühlgasverunreinigungen durch die Heliumreinigungsanlage, d. h., nach wenigen Tagen, wieder angefahren werden konnte. Die vielen ankorrodierten Brennelemente beeinträchtigten in der Folgezeit den Betrieb in keiner Weise.

Im Mai 1978 trat nach mehr als zehnjährigem Betrieb des AVR-Reaktors im Überhitzerteil des Dampferzeugers ein kleines Leck aus bisher unbekannter Ursache auf. Durch dieses kleine Leck gelangten bei abgeschaltetem Reaktor über einen Zeitraum von vier Tagen ca. 30 to Wasser in den Primärkreislauf.

Über den Verlauf der Störung, die Reparaturarbeiten sowie die technischen Einzelheiten der Wiederinbetriebnahme nach 15-monatiger Reparaturzeit ist bereits ausführlich berichtet worden. Im folgenden sollen zusammenfassend die chemischen Erkenntnisse erörtert werden.

Die Hauptaktivität in dem abgepumpten Wasser wurde durch Tritium hervorgerufen; die spezifische Aktivität betrug etwa 0,1 Ci/kg. Die spezifischen Aktivitäten aller anderen Aktivitäten, z. B. der Strontium- und Cäsium-Isotope lagen um vier bis fünf Größenordnungen niedriger.

Der wesentliche Teil des Wassers, ca. 25 to, wurden durch ein Ventil der Brennelementbeschickungsanlage abgelassen und in einen Behälter gepumpt. Während der Reparaturphase wurde der Primärkreislauf mehrfach evakuiert und dabei weitere ca. 2 to Wasser abgeschieden. Beim Evakuieren wurde der innere Reaktorbehälter von außen aufgeheizt. Durch die Vakuumpumpe wurden im Primärkreislauf der Druck bis auf 1 mbar reduziert.

Die Restfeuchte wurde durch eine nukleare Trocknung aus dem Graphit der Brennelemente und der Coreeinbauten entfernt. Das ausgetriebene Wasser wurde dabei sowohl in einem besonderen Anfahrtrocknungsfilter mit Molekularsieben als auch teilweise in der betrieblichen Heliumreinigungsanlage entfernt. Im Molekularsiebfilter der Anfahrtrocknungsstrecke wurden später, nach Einsatz einer anderen Molekularsiebtype, auch Kohlendioxid abgeschieden.

Die Heliumverunreinigungen CO , H_2 , N_2 und CH_4 wurden nur durch die betriebliche Heliumreinigungsanlage entfernt. Beim nuklearen Ausheizen durfte die Feuchte im Helium zunächst den Grenzwert von 30 mbar entsprechend einem Taupunkt von $+ 24^\circ\text{C}$ nicht überschreiten, um ein Kondensieren von Feuchte an kälteren Stellen des Kreislaufs zu vermeiden. Nachdem die Feuchte hinreichend reduziert worden war, mußte in späteren Betriebsphasen bei Temperaturen ab 500°C die H_2O - und CO_2 -Konzentration so niedrig gehalten werden, daß die Korrosionsrate der Brennelemente unterhalb des spezifizierten tolerierten Wertes blieb. Um beide Forderungen einzuhalten, durfte das Core nur so langsam aufgeheizt werden, daß die entsprechenden Grenzkonzentrationen der Verunreinigungen nicht erreicht wurden.

In der ersten Trocknungsperiode von August 1979 bis Januar 1980 war die maximale Gastemperatur auf 650°C festgelegt. Während der zweiten Periode durften 850°C nicht überschritten werden.

Im Oktober 1980, d. h., ca. ein Jahr nach Beginn der nuklearen Trocknung, war wieder ein ähnlicher Verunreinigungspegel wie vor dem Störfall erreicht. In den beiden nuklearen Trocknungsphasen wurden ca. 100 kg Wasser entfernt, gegenüber knapp 30 to, die in der Reparaturphase abgepumpt oder evakuiert worden waren.

Die Erfahrungen durch den Störfall haben gezeigt, daß am AVR durch den massiven Wassereinbruch keine nennenswerten Schäden entstanden sind. Der bei der nuklearen Trocknung aufgetretene Graphitverlust durch Korrosion an den Brennelementen war äußerst gering, da der allergrößte Teil des eingedrungenen Wassers durch die Trocknung entfernt wurde. Einige 1000 der Brennelemente, die nach dem Störfall mehrere Wochen unter Wasser gestanden hatten, wurden in den Kreislauf zurückgeführt. Die Edelgas-Aktivitätsmessungen zeigten am Ende der beiden Trocknungsphasen die gleichen Werte wie vor dem Störfall. Es kann daraus angenommen werden, daß die Brennstoffpartikel nicht beschädigt worden sind. Dies wird auch durch Nachuntersuchungen gestützt. Die Reparatur- und auch die Trocknungsperiode hätte abgekürzt werden können, wenn die technischen Einrichtungen wie eine Trocknungsstrecke und eine ausreichend dimensionierte betriebliche Heliumreinigungsanlage bereits vorhanden gewesen wären. Durch den Störfall ergaben sich wertvolle Erkenntnisse für die Konzeption künftiger HTR-Anlagen.

Dragon-Reaktor

Der Dragon-Reaktor in Großbritannien, ein Gemeinschaftsprojekt von zwölf europäischen Ländern, war nur als Forschungsreaktor ohne Kraftwerksteil konzipiert. Die thermische Leistung von 20 MW wurde über Wasserkühler (Maximaltemperatur ca. 200°C) mit nachgeschaltetem Trockenkühlturm abgeführt. Seine Leistungsdichte war mit 14 MW/m³ verhältnismäßig hoch. Seine erste Kritikalität erreichte der Reaktor 1964; seit 1966 wurde er mit voller Leistung betrieben. 1975 wurde der Reaktor abgeschaltet, weil sich die europäischen Länder nicht über die weitere Finanzierung einigen konnten.

Das Helium des Primärkreislaufs wurde von sechs gasgelagerten Gebläsen in Aufwärtsströmung durch das Core gepumpt und gelangte zu den sechs parallelen Wärmetauschern. Das Dragon-Brennelement besaß eine von den übrigen HTR's abweichende Form. Es bestand aus sechs sogenannten Driver-Brennstäben und einem Versuchsstab in der Mitte.

Aus diesem Versuchsstab konnte das Gas abgesaugt und unmittelbar in die Heliumreinigungsanlage gepumpt werden. Diese Anordnung wurde zu einem frühen Zeitpunkt konzipiert, als bei HTR's noch mit einer hohen Spaltproduktfreisetzung gerechnet wurde. Mit der fortschreitenden Entwicklung der "Coated Particles", die ein sehr hohes Rückhaltevermögen für Spaltprodukte haben, wurde diese Reinigungsvorrichtung überflüssig und später für Meß- und Experimentiereinrichtungen benutzt. Der Druck in den Wärmetauschern war niedriger als im Heliumkreislauf, um bei einem eventuellen Leck ein Eindringen von Wasser in den Primärkreislauf und die daraus resultierende Graphitkorrosion zu vermeiden. Um im Fall eines Wassereintruchs einen am Dragon-Reaktor zu befürchtenden Anstieg der physikalischen Reaktivität zu verhindern, war das Kühlwasser mit hochangereichertem ${}^6\text{Li}_2\text{SO}_4$ konditioniert. Allerdings hat der Sulfatgehalt des Wassers höchstwahrscheinlich mit zu den später auftretenden Wärmetauscherkorrosionen geführt.

Während der Inbetriebnahmephase wurde der Primärkreislauf durch eine temporäre Gasreinigungsanlage getrocknet. Insgesamt verlief die Inbetriebnahme ohne große Schwierigkeiten. Der im Kreislauf verwendete Metallschutzlack PAL 1 führte nicht zu den zeitweise befürchteten Problemen durch Zusetzung in organische Komponenten. Die maximale Wasserdampfkonzentration während der Inbetriebnahmephase betrug ca. 3500 μbar .

Ursprünglich war der Dragon-Reaktor vor allem zum Testen von

Brennelementen vorgesehen. Im Laufe des Betriebes stellten sich jedoch andere Untersuchungen als ebenso wichtig heraus. So wurden wesentliche Erkenntnisse zum Verhalten von Graphit und Metallen in einer Heliumatmosphäre mit Spurenverunreinigungen gewonnen, ebenso zur Freisetzung und Ablagerung von Spaltprodukten und zur Kühlmittelchemie.

Wegen der häufigen Wärmetauscherlecks zu Beginn des Betriebes und der zahlreichen Gaseinspeiseversuche in den späteren Jahren ist es schwierig, für den Gesamtbetrieb typische Konzentrationen der Heliumverunreinigungen anzugeben. In der Tabelle 3 sind aus dem Jahre 1974 Verunreinigungskonzentrationen während einer normalen Betriebsphase und bei einem H₂O-Einspeiseexperiment angegeben.

	Normalbetrieb	mit H ₂ O-Einspeisung
H ₂	10	220
CO	8	240
H ₂ O	1	22
CH ₄	1	16
CO ₂	0,4	34
N ₂	12	3
Konzentration in μ bar		

Tabelle 3 Kühlgasverunreinigungen am Dragon-Reaktor 1974

Man erkennt, daß während des Normalbetriebes außerordentlich niedrige Kühlgasverunreinigungen vorhanden waren. Die erhöhten Konzentrationen während der Einspeiseexperimente führten zu keinerlei Problem und zu keinen erkennbaren Korrosionsschäden.

In den ersten Betriebsjahren traten zahlreiche Schäden an den Wärmetauschern auf, die verschiedene, zusammenwirkende Ursachen hatten. Durch eine ungleiche Gasverteilung traten an den Wärmetauschern teilweise sehr hohe Wärmestromdichten auf. Durch die hohe Wärmestromdichte kam es zu zyklischen Trocken- und Naßphasen, die eine erhöhte Temperaturwechselbeanspruchung zur Folge hatten. Wegen der beiden genannten Effekte war es nicht möglich, den pH-Wert im Wasser mit Morpholin in Gegenwart von Lithiumsulfat optimal einzustellen, so daß es zu Korrosionen kam.

Nach Umkonstruktion der Wärmetauscher und dem Übergang zu Lithiumhydroxid statt Morpholin traten keine Schwierigkeiten mehr auf.

Die Wassereinbrüche führten zu keinerlei Folgeschäden. Im Jahre 1969 gelangten bei abgeschaltetem Reaktor ca. 8 kg Wasser in den Kreislauf. Der größte Teil dieses Wassers, etwa 95 %, wurde über die Heliumreinigungsanlage in den darauf folgenden Tagen entfernt, der Rest wurde beim Aufheizen während des sich später anschließenden Wiederanfahrens abgeschieden. Folgeschäden traten nicht auf.

Durch das mit dem Wassereinbruch in den Kreislauf gelangte Li-6 waren die Tritiumkonzentrationen in den folgenden Betriebsperioden atypisch hoch.

Ein wichtiges Ergebniss der aufgetretenen Wassereinbruchstorfälle ist, daß Ereignisse dieser Art sicher beherrscht wurden. Das niedrige Aktivitätsniveau im Kreislauf wurde nicht erhöht. Die defekten Wärmetauscher konnten ohne größere Schwierigkeiten ausgewechselt werden.

Der Seitenreflektor wurde nach sechs Vollastjahren ausgetauscht, nachdem große Temperaturgradienten und Strahlung zu einem Verbiegen geführt hatten; ursprünglich war der Ausbau schon nach

zwei Jahren vorgesehen gewesen.

Die Stilllegung des Reaktors führte als rein politische Entscheidung zu einem sehr abrupten Abbruch zahlreicher Experimente.

Peach Bottom-Reaktor

Der Peach Bottom-Reaktor ging wie der AVR 1967 in Betrieb. Der Primärkreislauf hatte zwei Loops mit je einem Dampferzeuger und einem Gebläse. Das Leitungssystem zwischen Reaktor und Dampferzeuger bestand aus zwei konzentrischen Rohren. Bei Ausfall der Dampferzeuger war ein Notkühlsystem vorgesehen. Der nukleare Teil befindet sich in einem Containment aus Beton. Um dieses Betoncontainment war noch ein Stahlcontainment gebaut, das während des Betriebes mit Stickstoff gefüllt war. Während seines insgesamt 7 1/2-jährigen Betriebes bis zur Stellung 1974 erreichte der Reaktor insgesamt sehr gute Betriebsergebnisse. Die Verfügbarkeit betrug, über die ganze Zeit gerechnet, 37,2 %.

Die größten Schwierigkeiten während des Betriebes traten bei den Brennelementen des Erstcores auf. Die Coated Particles der ersten Brennelementcharge hatten nur eine einzige Pyrokohlenstoffschicht, die hinsichtlich der neutroneninduzierten Dimensionsänderungen nicht optimal ausgelegt war und zu Brüchen bei den Brennelementen führte. Die weiterentwickelten Brennelemente der späteren Cores zeigten ein ausgezeichnetes Betriebsverhalten.

Während der Inbetriebnahme des Reaktors kam es durch Chloride zu Spannungsrißkorrosionen am Überhitzerenteil der Dampferzeuger. Die Überhitzerrohre wurden daraufhin gegen Rohre aus Incoloy 800 ausgetauscht.

Über die chemischen Betriebserfahrungen liegen ausführliche Berichte vor. Die Konzentrationen der inaktiven Heliumverunrei-

nigungen lagen durchweg sehr niedrig. Lediglich die Wasserstoff- und Methan-Eindringraten, die man durch Normieren der gemessenen Konzentrationen mit der Heliumreinigungs-konstanten erhält, waren deutlich höher als bei Dragon und AVR. Während zunächst angenommen wurde, daß die Wasserstoffdiffusion aus dem Dampf/Wasserkreislauf die Ursache dafür war, zeigte sich später, daß ständige kleinere und größere Öleinbrüche durch Versagen des Ölfilters eines Heliumkompressors die Ursache dafür waren. Die Öleinbrüche führten auch zu einer Kohlenstoffablagerung (bis zu 0,2 mm dick) auf allen metallischen Oberflächen des Primärkreislaufs. Die Kohlenstoffablagerungen zeigten einen schichtenförmigen Aufbau, was auf periodische Öleinbrüche schließen läßt. Das Verhalten des Dampferzeugers während des Betriebes wurde durch Kohlenstoffablagerung nicht erkennbar beeinflusst.

Fort St. Vrain-Reaktor

Der Fort St. Vrain-Reaktor besitzt als Prototyp-Reaktor gegenüber dem Versuchsreaktor Peach Bottom einige veränderte Komponenten. Die Brennelemente sind hexagonale Blöcke, insgesamt 1482. Das Core, die Heliumgebläse und die Dampferzeuger befinden sich in einem Spannbetonbehälter. Die Heliumgebläse sind wassergelagert und werden durch Dampf angetrieben. Zwischen dem Liner, d. h., dem stählernen Einsatz, in dem sich das eigentliche Core befindet, und dem Spannbeton ist eine keramische Isolation angebracht. Die Heliumreinigungsanlage enthält ein Titanfilter zur Rückhaltung von Wasserstoff und Tritium.

Nach einer Bauzeit von 6 Jahren wurde der Reaktor 1974 erstmals kritisch. Die Inbetriebnahme wurde durch viele Schwierigkeiten behindert und verzögerte sich über viele Jahre. Nachdem der Reaktor zunächst nur in Teillast, zuletzt lange Zeit bei 70 % der Auslegungsleistung betrieben werden konnte, wurden im

Juni 1981 erstmals 91 % erreicht.

Während der Inbetriebnahmephase kam es bei An- und Abfahrvorgängen zu mehreren kleineren und größeren Wassereinbrüchen aus den wassergelagerten Gebläsen. Das Trocknen des Cores wurde durch die Tatsache erschwert und verlängert, daß auch die keramische Isolation zwischen Liner und Spannbeton jeweils feucht war. In einem Fall gelangten ca. 30 to Wasser in das Core. Andere gravierende Probleme ergaben sich aus Temperaturschwingungen, die durch mechanische Schwingen der Brennelementblöcke verursacht waren. Diese Schwingungen traten auf, wenn die Reaktorleistung auf über 70 % der Nennleistung angehoben wurde und waren der Grund, daß der Reaktor nur mit reduzierter Leistung betrieben werden konnte. Durch eine neuartige Verankerung der Brennelemente ist dieses Problem aber höchstwahrscheinlich gelöst.

Die Heliumverunreinigungen waren naturgemäß nach Wassereinbrüchen sehr hoch, wurden aber jeweils nach dem Wiederauffahren des Reaktors durch die Heliumreinigungsanlage relativ rasch entfernt. Die berechnete Graphitkorrosion durch die Wassereinbrüche ist minimal.

Brennelementschäden durch die Wassereinbrüche, etwa eine Hydrolyse der carbidischen Brennstoffpartikel, wurden bisher nicht beobachtet. Die radioaktiven Verunreinigungen im Kreislauf sind nicht angestiegen, die R/B-Werte waren durchweg sehr niedrig.

Das Titanfilter in der Heliumreinigungsanlage hat sich bisher nicht bewährt. Es wurde oft durch Stickstoffeinbrüche vergiftet. Interessanterweise führte der Ausfall des Titanfilters nicht zu einem Anstieg des Wasserstoffs im Primärkreislauf; wahrscheinlich wurde der Wasserstoff in den graphitischen Einbauten des Cores adsorbiert.

Die chemischen Betriebserfahrungen der bisher in Betrieb befindlichen HTR's lassen sich in folgender Weise zusammenfassen:

- Das Brennelementkonzept, beruhend auf den "Coated Particles", hat sich bewährt.
- Die aus verschiedenen Gründen erforderlichen niedrigen Heliumverunreinigungen können im Dauerbetrieb eingehalten werden.
- Größere Wassereinbrüche bedeuten zwar jeweils längere Betriebsstörungen (AVR, Fort St. Vrain), werden jedoch sicher beherrscht. Brennelementschäden als Folge der Wassereinbrüche sind bisher nicht aufgetreten.
- Hohe Methankonzentrationen, als Folge einer radiolytischen Reaktion des Wasserstoffs mit Graphit, bilden sich nicht.
- Das Konzept einer Heliumreinigung im Bypass hat sich bewährt. Dabei hat sich bei Dragon und Peach Bottom gezeigt, daß die Konzentrationen der Heliumverunreinigungen niedriger als erwartet und die Heliumreinigungsanlagen für den Dauerbetrieb zu groß dimensioniert waren.

Für die Erstinbetriebnahme sowie zur Beseitigung der Feuchte nach größeren Wassereinbrüchen hat sich ein besonderes Anfahrtsrocknungsfilter als nützlich erwiesen (AVR).

- Kleinere Öleinbrüche beeinträchtigen den Betrieb nicht (Peach Bottom).
- Um die Tritiumkonzentration in den Kreisläufen niedrig zu halten, sollte der Lithiumgehalt der Graphite im Core streng spezifiziert werden. Der He-3-Gehalt des natürlichen Heliums, der die andere wesentliche Quelle der Tritiumbildung darstellt, führt nur zu einer relativ geringen Tritiumkontamination.
- Die Erfahrungen mit den Wasser/Dampf-Kreisläufen (Zwangsdurchlaufkessel) sind gut. Für die Wasserchemie können die entsprechenden Richtlinien für fossil gefeuerte Kraftwerke in unveränderter Form übernommen werden.

Chemie der Entsorgung

E. Zimmer

Institut für Chemische Technologie
der Kernforschungsanlage Jülich

1. Einleitung

Hochtemperaturreaktoren verwenden als Moderator Graphit. Da bei den heutigen HTR-Brennelementen der Moderator mit dem Brennstoff fest verbunden ist, müssen bei der Wiederaufarbeitung große Graphitmengen bewältigt werden. Sowohl LWR- als auch SNR-Brennstoffe bringen dagegen keinen Moderator in die Wiederaufarbeitung ein, der Ballast - im wesentlichen die Hüllrohre - ist hier um ein bis zwei Größenordnungen geringer als bei HTR-Brennstoffen. Das Head-End - d. h. die Abtrennung des bestrahlten Brennstoffs von der Brennelementmatrix - ist deshalb ein dominierender Teil der HTR-Wiederaufarbeitung.

Wird der HTR mit U/Pu-Brennstoffen betrieben - wie das z. Z. in der Bundesrepublik Deutschland gültige Referenzkonzept es vorsieht - so sind bei den auf das Head-End folgenden Schritten keine wesentlichen Besonderheiten gegenüber der Wiederaufarbeitung von LWR- und SNR-Brennstoffen zu erkennen. Für die Wiederaufarbeitung von LEU-Brennstoffen (LEU = Low Enriched Uranium, $\approx 10\%$ U-235) kann auf den hochentwickelten PUREX-Prozeß zurückgegriffen werden. LEU-Brennstoffe erreichen ähnliche Abbrände wie Brüterbrennstoffe, ihr U/Pu-Verhältnis ist nach der Entnahme aus dem Reaktor eher mit dem von LWR-Brennstoffen zu vergleichen.

Nutzt man statt des U/Pu- den U/Th-Brennstoffkreislauf, so muß zur Trennung der Spaltprodukte von den Brenn- und Brutstoffen

der THOREX-Prozeß herangezogen werden. Im Prinzip ist dieser Solventextraktions-Prozeß entwickelt; die umfangreichen Erfahrungen, die mit dem PUREX-Prozeß schon gesammelt worden sind, fehlen aber.

Diese Tatsache sollte jedoch kein Hindernis sein, den U/Th-Brennstoffkreislauf einzusetzen. Dem höheren Entwicklungsaufwand für die Wiederaufarbeitung von thoriumhaltigen Brennstoffen muß nämlich die wesentlich bessere Spaltstoffökonomie dieses Kreislaufes gegenübergestellt werden. Obgleich z. Z. das hochangereicherte Uran, das für die Verwendung von Thorium als Brutmaterial notwendig wäre, nicht verfügbar ist, soll im folgenden der HEU-Zyklus (HEU = Highly Enriched Uranium, $\geq 90\%$ U-235) gleichrangig mit dem LEU-Zyklus behandelt werden, weil eine langfristige Strategie das Potential des Thoriums nicht übersehen kann.

2. Bemerkungen zum Head-End-Konzept

In den vergangenen Jahrzehnten sind viele Wege beschritten worden, um die besonderen Probleme der Wiederaufarbeitung von HTR-Brennstoffen zu lösen.

Zur Zerkleinerung der Brennelemente werden Verfahren entwickelt, die die Graphitmatrix durch Cäsium, Brom oder durch Elektrolyse in Schwefelsäure zerstören [1,2,3]. All diese Verfahren erwiesen sich als zu aufwendig, so daß schließlich das mechanische Mahlen für die Zerstörung der Brennelemente herangezogen wurde. Wenn das Brennelement so fein gemahlen wird, daß der gesamte Brennstoff freigelegt ist, bietet sich als einfachste Verfahrensweise das Auslaugen des Brennstoffs mit Säure an (Grind-Leach-Prozeß) [4]. Dies ist die analoge Vorgehensweise zur LWR- und SNR-Wiederaufarbeitung. Es hat sich aber gezeigt, daß der hohe Graphitanteil einen untragbaren Brennstoffverlust durch Adsorption bewirkt. Ferner entstehen durch Einwirkung der Salpetersäure auf den Graphit-Substanzen, die die Solventextraktion stören könnten. Darauf wird noch ein-

gegangen. Vielversprechend schien auch der Weg, Uran und Thorium nach dem Mahlen der Brennelemente mit Chlor zu Chloriden umzusetzen und dann destillativ abzutrennen [5]. Dieses Verfahren scheiterte an Korrosionsproblemen.

Referenzverfahren der Wiederaufarbeitung ist in der Bundesrepublik wie in den USA die Verbrennung der gemahlten Brennelemente. Die Verbrennung des Matrixgraphits erfolgt nach der Zerkleinerung zu einem Granulat in Wirbelschichtöfen bei Temperaturen um 900°C [6]. Die Wirbelschichtverbrennung ist günstig wegen der guten Temperaturkontrolle und des hohen spezifischen Durchsatzes. Brenngas ist reiner Sauerstoff, das Abgas besteht hauptsächlich aus CO_2 .

3. Wiederaufarbeitung von LEU-Brennstoffen

Die folgenden Ausführungen gelten für Brennelemente, die UO_2 -Partikeln mit SiC-Schichtung enthalten. Beim Mahlen dieser Elemente ist man bemüht, die SiC-Schicht der Kerne unversehrt zu lassen. Durch diese bei der Verbrennung stabile Schicht wird der UO_2 -Kern im Verbrennungsofen vor der Oxidation zu U_3O_8 geschützt. Die mit dieser Umwandlung verbundene Strukturänderung läßt den Brennstoffkern zu Staub zerfallen. Die Folgen sind der Austrag von Schwermetall aus dem Wirbelschichtreaktor und die Verflüchtigung von Spaltprodukten in großem Ausmaß.

Inwieweit die SiC-Schicht beim Mahlen und Verbrennen intakt bleibt, müssen zukünftige Heißversuche zeigen. Mit gewissen Bruchraten ist jedenfalls zu rechnen; denn erstens läßt sich schon bei kaltem Material der Mahlschritt nicht so ausführen, daß kein SiC-Schalen-Bruch entsteht, und zweitens dürfte eine SiC-Schicht nach einem Abbrand von 80 000 MWD/t so stark geschädigt sein, daß geringe mechanische und thermische Belastung zu Bruch führen.

Nach der Verbrennung des Matrixgraphits folgt ein zweiter Mahlschritt zum Aufbrechen der noch intakten SiC-Schalen. Danach

werden die inneren Pyrokohlenstoffschichten verbrannt, wobei UO_2 zu U_3O_8 umgesetzt wird.

Die Auflösung der U_3O_8 -Asche erfolgt mit Salpetersäure. Da die Umsetzung des staubförmigen Produkts mit der Säure sehr heftig ist, beginnt man die Auflösung mit verdünnter Säure. Mit fortschreitender Auflösung wird konzentrierte Salpetersäure zugesetzt. Nach vollständiger Auflösung liegt eine 1 M $\text{UO}_2(\text{NO}_3)$ -Lösung mit 3 - 4 Mol/l freier Säure vor. Ähnlich erfolgt auch die Auflösung von LWR-Brennstoffen. Deren Reaktion ist aber weniger heftig, weil kompakte Pellets vorliegen. Allerdings wird die Auflösung der U_3O_8 -Asche erleichtert durch eine geringere NO_x -Entwicklung, weil im U_3O_8 bereits 2/3 des Urans im sechswertigen Zustand vorliegen, der Salpetersäureverbrauch sinkt also.

Bei der Auflösung des U_3O_8 mit HNO_3 ist ein wesentlicher Prozeßparameter der Restkohlenstoffgehalt, der nach der Verbrennung noch vorliegt. Durch Reaktion mit der Salpetersäure kann u. a. Oxalsäure gebildet werden. Oxalsäure verhindert die Extraktion des Plutoniums mit TBP durch Bildung stabiler Komplexe in der wässrigen Phase, erhebliche Plutonium-Verluste sind die Folge. Der zulässige Restkohlenstoffgehalt muß durch künftige Heißversuche spezifiziert werden.

Bei der Auflösung der Schwermetallasche stellt sich auch die Frage, ob das erbrütete Pu mit reiner Salpetersäure aufzulösen ist. Bekanntlich lassen sich echte Mischoxide - also feste Lösungen von Pu^{4+} in der UO_2 -Matrix - ohne Schwierigkeiten durch Salpetersäure auflösen. Separat vorliegendes PuO_2 kann dagegen nach einer Temperaturbehandlung von 600 - 700°C nur noch von F^- -haltiger HNO_3 gelöst werden, ähnlich wie thoriumhaltige Brennstoffe, worauf noch eingegangen wird.

Die Befürchtung, bei der Oxidation des UO_2 zu U_3O_8 könnte eine in HNO_3 unauflösbare Pu-reiche Phase ausgeschieden werden, ist nach den bisher vorliegenden Ergebnissen aber unbegründet. Die geringe Pu-Konzentration, die im HTR-LEU-Brennstoff im Gleich-

gewicht vorliegt ($\leq 2 \%$), wird auch von der U_3O_8 -Phase aufgenommen [7]. Erst bei hier nicht in Betracht kommenden Pu-Konzentrationen im UO_2 scheidet sich bei der Oxidation zu U_3O_8 eine Pu-reiche Phase aus, die dann mit reiner HNO_3 nicht aufgelöst werden kann.

Nach der Auflösung des Brennstoffs müssen die Löserückstände, die aus den SiC-Schalen und ungelösten Spaltprodukten bestehen, von der Brennstofflösung abgetrennt werden.

Bei der extraktiven Reinigung des LEU-Brennstoffs durch den PUREX-Prozeß treten nach heutigem Wissensstand keine Probleme auf, die nicht schon bei der Wiederaufarbeitung von LWR- und Brüterbrennstoffen erkannt und gelöst worden sind. Die angestrebten Zielabbrände liegen zwar deutlich höher als bei LWR-Brennstoffen, sind aber vergleichbar mit den Abbränden der SNR-Brennstoffe. Zudem ist die akzeptable Kühlzeit der HTR-LEU-Brennstoffe ($> 1a$) wesentlich länger als bei SNR-Brennstoffen ($\approx 1/2a$).

4. Wiederaufarbeitung thoriumhaltiger HTR-Brennstoffe

Beim U/Th-Brennstoffkreislauf stehen zwei Partikelkonzepte zur Wahl. Thorium und Uran können entweder getrennt als reine UO_2 - und reine ThO_2 -Partikeln im Brennelement eingesetzt werden, oder es kommt ein Mischoxid $(Th,U)O_2$ zum Einsatz (Feed/Breed- bzw. Einpartikelkonzept).

Bei der Wiederaufarbeitung von Feed/Breed-Brennstoffen ergeben sich nach dem Verbrennungs-Head-End zwei Prozeßströme:

1. Ein reiner Uranstrom (U-235), die weitere Aufarbeitung muß im Prinzip durchgeführt werden wie bei LEU-Brennstoffen.
2. Der wesentlich größere Thoriumstrom mit dem erbrüteten U-233, die Wiederaufarbeitung gleicht der für Mischoxide.

Problematisch ist bei diesem Konzept die sog. Feed/Breed-Trennung. Diese Trennung kann nur wirksam durchgeführt werden, wenn die SiC-Schicht den Mahlschritt und das Verbrennungs-Head-End unversehrt übersteht. Angesichts des extrem hohen Abbrandes des Feed-Kerns (80 % fima) ist dies noch unwahrscheinlicher als bei LEU-Brennstoffen. Ein Zweck der Feed/Breed-Trennung, die Vermeidung der Vermischung des ^{233}U - mit dem $^{235}\text{U}/^{236}\text{U}$ -Strom, ist damit in Frage gestellt.

Werden Mischoxide eingesetzt, so ergeben sich Erleichterungen im Verbrennungs-Head-End, die naßchemische Wiederaufarbeitung wird demgegenüber erschwert. $(\text{Th,U})\text{O}_2$ mit hohem Th-Anteil ist im Vergleich zu UO_2 ein sehr resistentes Material. Kerne aus $(\text{Th,U})\text{O}_2$ überstehen ohne Beschädigung das Verbrennungs-Head-End, auch wenn keine SiC-Schicht sie stützt. Der Austrag von Schwermetall aus dem Wirbelschichtofen wird deshalb bei der Wiederaufarbeitung dieses Brennstoffs fast völlig vermieden, ebenso wird die Spaltproduktfreisetzung im Head-End stark reduziert.

Die chemische Stabilität der Mischoxide hat aber andererseits zur Konsequenz, daß für die Auflösung keine reine HNO_3 verwendet werden kann. Für die Auflösung benötigt man die sog. THOREX-Lösung, eine 13 M HNO_3 mit 0,05 M F^- und 0,1 M Al^{3+} [8]. Fluorid beschleunigt die Auflösung erheblich, Al^{3+} verhindert durch Komplexbildung mit F^- einen zu starken Angriff des Auflösebehälters.

Wichtig ist ein hoher Säureüberschuß bei der Auflösung. Man setzt deshalb 1 l 13 M HNO_3 für die Auflösung von 1 Mol Th ein, nach der Auflösung liegt also eine Lösung mit 9 Mol/l freier Säure vor. Bei geringer Säurekonzentration verlangsamt sich die Auflösung erheblich. Typische Auflösezeiten bei Siedetemperatur des THOREX-Reagenzes (115 - 120°) liegen zwischen 10 und 30 h, verfahrenstechnische Maßnahmen können die Auflösezeit reduzieren.

Durch die Anwesenheit des Fluorid ergeben sich in den THOREX-Anlagen Korrosionsprobleme. Im besonderen Maße trifft dies für den Auflöser zu, der ohnehin in Wiederaufarbeitungsanlagen eine

besonders gefährdete Komponente ist. Dabei wird weniger der von der Lösung benetzte Teil als der mit der Dampfphase in Kontakt stehende Teil des Auflösers angegriffen. Es ist aber gelungen, Materialien zu finden, die einen Betrieb eines Auflösers über Jahre ermöglichen.

Nach Abtrennen der Löserückstände muß zunächst der hohe Säureüberschuß der Brennstofflösung durch Wasserdampfdestillation beseitigt werden. Die Speiselösung des THOREX-Prozesses wird auf folgende Konzentrationen eingestellt: $1,1 \text{ M Th(NO}_3)_4$, $0,7 - 1,1 \text{ M HNO}_3$; die $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ -Konzentration ergibt sich aus dem Th/U-Verhältnis (im allgemeinen $10 : 1$).

Die Solventextraktion wird wie beim PUREX-Prozeß mit 30 % TBP-Lösung durchgeführt. Das Fließschema des THOREX-Prozesses muß so ausgelegt werden, daß keine zu hohe Beladung der organischen Phase erfolgt. Andernfalls scheidet sich nämlich eine zweite organische Phase ("dritte Phase") aus, die aus TBP und $\text{Th(NO}_3)_4$ besteht und die den Ablauf der Extraktion in den Extraktionsapparaten empfindlich stört oder sogar unmöglich macht. Auf die Trennung von Uran und Thorium von der Masse der Spaltprodukte folgt eine gemeinsame Rückextraktion der Schwermetalle. Für einen zweiten Extraktionszyklus wird die Speiselösung dann auf "Säureunterschuß" eingestellt. Säureunterschuß bedeutet, daß das $\text{NO}_3^-/\text{Th}^{4+}$ -Verhältnis nicht $4 : 1$, sondern etwa $3,9 : 1$ beträgt. Der Säureunterschuß läßt sich durch eine Wasserdampfdestillation einstellen. Säureunterschüssige Speiselösungen sind günstig für eine gute Dekontamination der Schwermetalle von hydrolysierbaren Spaltprodukten wie Zr und Ru, die Anwendung im 1. Extraktionszyklus verbietet sich aber wegen der Gefahr der Bildung von Niederschlägen.

Die Trennung von Uran und Thorium kann im THOREX-Prozeß nicht durch Wertigkeitsänderung wie im PUREX-Prozeß (Reduktion des $\text{Pu}^{4+} \rightarrow \text{Pu}^{3+}$) durchgeführt werden. Die Trennung wird vielmehr bei der Rückextraktion durch Einstellung geeigneter Flußverhältnisse erreicht. Ermöglicht wird diese Art der Trennung durch die Tatsache, daß Thorium wesentlich schlechter extrahier-

bar ist als Uran.

5. Typische Abfälle bei der HTR-Entsorgung

Typische Abfallprobleme bei der HTR-Entsorgung tauchen mit gewissen Einschränkungen nur beim Head-End auf. Beim Verbrennungs-Head-End werden Aerosole und Stäube durch Zyklonabscheider, Filter und Elektrofilter zurückgehalten. Schwierig ist die Beseitigung des Kryptons aus dem Abgas. Sie kann durch eine Wäsche mit flüssigem CO_2 , das von der Graphitverbrennung bereitgestellt wird, erfolgen. Aus dem flüssigen CO_2 kann Krypton dann mittels einer Tieftemperatur-Rektifikation abgetrennt werden.

Besonders aufwendig dürfte eine Fixierung des im Verbrennungsabgas enthaltenen C-14 sein. Da eine Abtrennung des C-14 aus dem CO_2 -Abgasstrom unter ökonomisch vertretbarem Aufwand nicht möglich, ist eine Absorption des gesamten CO_2 in Kalkmilch, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, unter Bildung von Kalk, CaCO_3 , und dessen Lagerung vorgesehen. Es dürfte aber sehr fraglich sein, ob es sich lohnt, das C-14 aus dem Biozyklus auszuschließen. Durch die Verbrennung enormer Mengen fossiler Brennstoffe, die ^{14}C -frei sind, sinkt der ^{14}C -Anteil im atmosphärischen CO_2 ständig. Die ^{14}C -Emission kann also allenfalls ein lokales Problem in der Nachbarschaft einer Wiederaufarbeitungsanlage sein.

Ein weiterer typischer Abfall der HTR-Wiederaufarbeitung sind die SiC-Hüllen, die bei der Brennstoffauflösung anfallen. Für ihre Beseitigung sollten ähnliche Verfahren wie bei Hüllrohrabschnitten von LWR- und SNR-Brennstoffen einsetzbar sein.

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

- [1] H. Bildstein, K. Knotik,
Kerntechnik 8, S. 110 (1966)
- [2] E. Merz,
Nukleonik 11, Heft 1, S. 38 - 44 (1968)
- [3] E. Merz, H. Scharf,
Kernenergie 17, S. 287 - 292 (1971)
- [4] M. J. Bradley, L. M. Ferris,
Ind. Eng. Chem. 53, S. 279 - 281 (1961)
- [5] J. Bohnenstingl, H. Gebhardt, M. Laser, G. Loßmann,
JÜL-1129-CT (1974)
- [6] R. Böhnert, G. Kaiser, E. Merz
Advances in Chemistry Ser. No. 133,
Chem. Reaction Eng. II, S. 25 - 33 (1974)
- [7] N. C. Jayadevan, R. G. Hadap, D. M. Chackraburttty,
J. of Nucl. Mat. 82, S. 195 - 198 (1979)
- [8] J. H. Goode, J. R. Flanary
ORNL-3725 (1965)